BHS II J 42-2

Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke Aktiengesellschaft
Bibliothek:
II J
42

LEHRBUCH

DER

CHEMIE

von

J. Jacob Berzelius.

Aus dem Schwedischen übersetzt

von

K. Palmstedt.

Zweiter Band.

DRESDEN,
in der Arnoldischen Buchhandlung.
1824.

BIBLIOTHEK
DER K. B. GENERAL
BERGW. U. SALINEN
ADMINISTR.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Lehrbuch der Chemie,

von

J. Jacob Berzelius.

Zweiten Bandes erste Abtheilung.

/z. II. 2/ II. 1. 2. Gd.

Metalle.

Die Metalle sind brennbare, undurchsichtige Körper, welche die Wärme und die Elektricität leiten und durch Poliren einen eigenthümlichen, sogenannten metallischen Glanz annehmen. Wir haben sie noch nicht in einfachere Bestandtheile zerlegen können. Durch die Entdeckung der Zusammensetzung der Alkalien und der Erden haben unsere Begriffe von den Metallen eine neue Richtung erhalten; wir haben Körper kennen gelernt, welchen gewisse von den Haupteigenschaften der vorher bekannten Metalle fehlen, die sich aber deutlich derselben Klasse anreihen.

Die äuſseren Eigenschaften, welche man im Allgemeinen als Kennzeichen der Metalle angesehen hat, sind: *a)* Undurchsichtigkeit sowohl im flüssigen als im festen Zustande. Ein Silberblatt von $\frac{1}{100000}$ Zoll Dicke läſst nicht einen einzigen Lichtstrahl durch. Diese Eigenschaft ist jedoch nicht völlig absolut, denn ein $\frac{1}{200000}$ Zoll dickes Goldblatt erscheint beim Durchsehen ganz grün, wenn es gegen das Fenster gehalten wird, welches nicht geschehen würde, wenn die grünen Lichtstrahlen nicht durchdringen könnten. *b)* Metallglanz. Dieser hängt von der Undurchsichtigkeit der Metalle ab, wodurch das Licht von ihrer Oberfläche vollkommner als von anderen Körpern zurückgeworfen wird. Sie besitzen jedoch diesen Glanz in verschiedenem Grade, und von den gewöhnlichen Metallen hat Platina den gröſsten Glanz, dann folgen, nach Leslie's Versuchen, Stahl, Silber, Quecksilber, Gold, Kupfer, Zinn und Blei. *c)* Schmelz-

barkeit. Alle Metalle können geschmolzen werden. Sie behalten dabei ihre Undurchsichtigkeit, aber sie erfordern zum Flüssigwerden so ungleiche Temperaturen, daſs wenn Quecksilber bei — 38° flüssig wird, Platina den höchsten Grad von Hitze, den wir durch Anblasen mit Sauerstoffgas, oder im Focus des Brennspiegels hervorbringen können, zum Schmelzen erfordert. Eisen und Platina werden vor dem Schmelzen weich, und können daher geschweiſst werden. Beinahe alle Metalle nehmen, wenn sie von flüssiger Form zur festen langsam und ungestört übergehen, eine regelmäſsige Krystallform an. Man bemerkt am besten diese Krystallisation, wenn man die Metalle, durch die Einwirkung einer schwachen elektrischen Säule, aus verdünnten Auflösungen darstellt. Das Metall setzt sich dann in glänzenden Krystallen auf dem negativen Leiter ab. Man wird oft diese krystallinische Textur gewahr, wenn die Oberfläche eines nach dem Schmelzen erstarrten, aber nicht gehämmerten oder gewalzten Metalls, mit einer schwachen Säure geätzt wird, wodurch die äuſserste, zuerst erstarrte Oberfläche aufgelöst, und die krystallinische Textur entblöſst wird. Einige Metalle verdunsten bei geringer Hitze, andere fordern im Gegentheil ein heftiges Feuer, und die feuerfestesten, z. B. Gold und Platina, können nur im Focus groſser Brennspiegel verflüchtigt werden. *d)* Schwere und Dichtigkeit. Das gröſsere eigenthümliche Gewicht bei den Metallen wurde sonst als ihre vorzüglichst charakterisirende Eigenschaft angesehen, und vor dem Zerlegen der Alkalien kannte man kein Metall, welches nicht wenigstens 6 mal schwerer als das Wasser war. Die metallischen Radikale der Alkalien und der Erden sind dagegen weit leichter. Kalium z. B. schwimmt auf dem Wasser und auf gewöhnlichem Branntwein. Das gröſsere eigenthümliche Gewicht kann also deswegen nicht mehr ein unterscheidendes Merkmal seyn, weil die Klasse der Metalle Körper enthält, die leichter als Wasser sind, wie z. B. Kalium, und wieder andere, welche das Wasser 19 bis 20mal an Schwere übertreffen, wie z. B. Gold und Platina. *e)* Die

Eigenschaft, den Wärmestoff und die Elektricität besser als andere Körper zu leiten, ist ein von den ausgezeichnetsten Charakteren der Metalle. Einige brennbare, nicht metallische Körper, z. B. die Kohle, sind Leiter der Elektricität, aber sehr schlechte Leiter des Wärmestoffs; andere, z. B. der Schwefel, leiten weder die Elektricität noch den Wärmestoff. In ihrer Eigenschaft die Elektricität zu leiten, haben die Metalle eine so nahe Uebereinstimmung, daſs man nur mit Schwierigkeit eine deutliche Verschiedenheit in ihrer Leitungsfähigkeit hat ausmitteln können, und sie übertreffen darin andere Körper so auſserordentlich, daſs z. B. ein Wassercylinder, der 1 Zoll Länge hat, nach Cavendish, der Elektricität einen gleichen Widerstand leistet, wie ein eben so dicker Cylinder aus Eisen, welcher 400 Millionen Zoll lang ist. Sogar die Kohle macht, nach Davy, der Elektricität einen mehrere Tausend mal gröſseren Widerstand, als das Eisen oder das Platin, die doch unter den Metallen die schlechtesten Elektricitätsleiter sind. Aus einigen mit einer sehr groſsen elektrischen Säule angestellten Versuchen hat Children gefolgert, daſs die Eigenschaft der Metalle, die Elektricität zu leiten, sich ungefähr wie ihr Vermögen, den Wärmestoff zu leiten, verhält. Wir haben gesehen, daſs die Elektricität bei ihrer Entladung Licht und Wärme nur dann hervorbringt, wenn die Masse des leitenden Körpers zu gering ist, und dadurch ihrem Durchgang Widerstand leistet. Wenn daher zwei gleich groſse Dräthe von verschiedenen Metallen durch Entladung der nämlichen Quantität Elektricität ungleich stark erhitzt werden, so scheint es zu folgen, daſs das am stärksten erhitzte Metall die Elektricität schlechter als das andere leitet. Children glaubt gefunden zu haben, daſs die Metalle nach folgender Ordnung die besten Leiter der Elektricität sind: Silber, Zink, Gold und Kupfer. H. Davy fand, daſs das Vermögen der Metalle, die Elektricität zu leiten, mit der Temperatur sich verändert. Durch Erhöhung der Temperatur wird es vermindert und umgekehrt. Wenn z. B. ein Me-

talldrath in der Luft, durch die Entladung einer starken elektrischen Säule, rothglühend wird, so kann er nicht mehr die ganze Menge der Elektricität in der Säule ausladen. Läſst man den Drath dann durch Oehl, Alkohol, Wasser, kurz durch ein erkaltendes Medium, gehen, so wird er nicht mehr rothglühend, und entladet nun die Säule gänzlich. Hiedurch erklärt Davy einen sehr interessanten, von ihm angestellten Versuch: Man bringt in einen elektrischen Kreis einen 4 bis 6 Zoll langen, so dünnen Platinadrath, daſs die Elektricität, welche durch ihn hindurchgehet, ihn in seiner ganzen Länge rothglühend macht, und bringt nun irgend einen Theil desselben durch die Flamme einer Spirituslampe zum Weiſsglühen, so erkaltet augenblicklich der Ueberrest des Draths, bis unter die Temperatur des sichtbaren Glühens. Legt man umgekehrt an irgend eine Stelle des rothglühenden Draths ein Stück Eis, oder treibt auf dieselbe einen Strom kalter Luft, so werden augenblicklich alle andere Theile des Drathes viel heiſser, und kommen vom Rothglühen zum Weiſsglühen. Davy nahm, um das verschiedene Leitungsvermögen einiger Metalle zu bestimmen, Dräthe von den nämlichen Dimensionen, und versuchte, wie viel Paare einer kräftigen elektrischen Säule sie so auszuladen vermochten, daſs keine bemerkbare Wirkung in einem zugleich angebrachten Wasser-Zersetzungsapparat sichtbar wurde. Er fand dann, daſs Eisen 6, Platin 11, Zinn 12, Kupfer und Blei 56, und Silber 65 Paare völlig zu entladen vermochten; wodurch die Ordnung, in welcher sie die Elektricität leiten, sich bestimmen läſst. Die in den schlechteren Leitern erregte Hitze macht aber eine genaue Berechnung des relativen Leitungsvermögens unmöglich. Davy fand weiter, daſs dieses Vermögen in einem jeden Metalle mit der Masse des Metalls proportional ist, nicht aber mit dessen Oberfläche, und daſs es mit der Länge des leitenden Stücks im umgekehrten Verhältnisse steht. So z. B. wenn ein Platindrath, von $\frac{1}{220}$ Zoll Dicke und 6 Zoll Länge, 10 Plattenpaare entlud, so wurden 20 Paare von einem 3 Zoll langen, eben so dicken Drathe

entladen. Wenn eine gewisse Länge eines Metalldraths eine gewisse Anzahl Paare einer elektrischen Säule entladet, so wird ein 6 mal schwererer Drath von derselben Länge, oder was auf eins herauskommt, 6 solche Dräthe eine 6 mal so grofse Anzahl entladen. Davy versuchte auf diese Thatsachen eine andere Methode zu gründen, um das ungleiche Leitungsvermögen verschiedener Metalle ausfindig zu machen, indem er Metalldräthe von einerlei Dicke nahm, und die Länge von jedem mafs, welche genau nöthig war, um die nämliche elektrische Säule vollkommen zu entladen. Es fanden sich dann folgende Längenverhältnisse:

Silber	60
Kupfer	55
Gold	40
Blei	38
Platina	10
Palladium	9
Eisen	8,

welche Zahlen daher das relative Leitungsvermögen dieser Metalle ausdrücken. — Das Vermögen der Metalle, den Wärmestoff zu leiten, ist unter ihnen eben so verschieden. Silber leitet die Wärme am besten, darnach folgen Kupfer und Gold. Eisen und besonders Platin gehören unter den Metallen zu den schlechtesten Wärmeleitern. Diese verschiedene Leitungsfähigkeit wird durch eine sehr einfache Vorrichtung dargelegt. Man nimmt Dräthe von verschiedenen Metallen, die aber durch das nämliche Loch gezogen sind, damit sie vollkommen gleichen Durchmesser bekommen; tränkt sie in geschmolzenem Wachs ein, und nachdem sie kalt geworden sind, hält man das eine Ende jeden Drathes horizontal in die Flamme eines Lichts, so lange noch etwas vom Wachse schmelzen zu wollen scheint, und mifst nachher, wie weit am Drath das Wachs abgeschmolzen ist, von der äufsersten Kante der Flamme gerechnet. Je weiter das Wachs abgeschmolzen ist, je gröfser ist die Leitungsfähigkeit der Metalle. Das Resultat von diesem Versuche wird noch

zuverlässiger, wenn die Metalldräthe rings um eine solide kupferne Kugel eingeschraubt werden, und die Kugel dann mit einer steten, nicht lodernden Flamme einer Oehllampe erhitzt wird. Man miſst dann, wie weit vom Rand der Kugel ab das Wachs geschmolzen wird. Auch kann man, statt des Ueberzugs mit Wachs, auf jedem Drath, gleich weit von der Kugel, kleine Stücke von Phosphor befestigen, und dann die Zeit messen, die für jedes Metall erforderlich ist, um die Entzündung des Phosphors zu bewirken. Diese Bestimmungen geben aber nur annähernde Resultate. Despretz hat die verschiedene Wärmeleitungsfähigkeit einiger Metalle mit Genauigkeit zu messen gesucht, indem er von diesen Metallen gleich groſse Prismen verfertigen lieſs, worin auf bestimmten Abständen Vertiefungen angebracht waren, die er mit Quecksilber füllte, um darin Kugeln von Thermometern einzusetzen. Das eine Ende von jedem Prisma wurde über einer argandschen Lampe mit einer solchen Gleichförmigkeit erhitzt, daſs das diesem Ende nächste Thermometer in allen Prismen den nämlichen Wärmegrad behielt, und die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, bis kein weiteres Zunehmen der Temperatur am anderen Ende zu bemerken war; wo er dann, nach dem verschiedenen Thermometerstande, auf den bestimmten Abständen vom ersten Thermometer, die Verschiedenheit der Leitungsfähigkeit berechnen konnte. Um bei diesem Versuch die Wirkung der Radiation gleichförmig zu machen, waren alle Prismen mit dem nämlichen Firniſs gleich dick überzogen. Er fand auf diese Weise die Leitungsfähigkeit folgender 5 Metalle in nachstehender Ordnung: Kupfer, Eisen, Zink, Zinn, Blei. Die Leitungsfähigkeit des Kupfers war zu der des Eisens wie 12 : 5. Eisen und Zink haben ungefähr die nämliche Leitungsfähigkeit; das Blei hat aber nur die Hälfte von der des Eisens oder $\frac{1}{5}$ von der des Kupfers. *f)* Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit gehören nicht allen Metallen. Einige zerspringen unter dem Hammer und lassen sich pulvern. Andere können zu einem gewissen Grade

ausgehämmert werden, setzt man aber das Schmieden weiter fort, so bekommt das Metall Risse. Wird es dann geglüht, so kann es aufs neue ausgeschmiedet werden. Man leitet dieses davon her, daſs die kleinsten Theile, welche im Begriff waren durch das Schmieden von einander gerissen zu werden, durch das Glühen aufs neue an einander heften. Während des Schmiedens erhält das Metall eine gröſsere Dichtigkeit, es entwickelt sich Wärme, und das eigenthümliche Gewicht des Metalls wird vermehrt. Durch gewisse Handgriffe kann man einen eisernen Nagel so schmieden, daſs er dadurch glühend wird. Man theilte früher die Metalle nach ihrer Geschmeidigkeit in ganze, welche geschmiedet werden konnten, und in halbe, welche unter dem Hammer zerspringen. Wir haben aber diese Benennungen gegen die Ausdrücke geschmeidige und spröde ausgetauscht. Die geschmeidigen Metalle zeichnen sich durch ihre Zähigkeit aus, und es ist deswegen eine sehr bedeutende Kraft nöthig, um ihre kleinsten Theile durch Zerreiſsen von einander zu trennen. In Hinsicht der Zähigkeit ergiebt sich folgende Ordnung: Eisen, Kupfer, Platina, Silber, Gold, Zinn, *Zink*, *Blei*. *g)* Weichheit. Die meisten Metalle sind bis zu einem gewissen Grade weich. Diese Eigenschaft, so wie ihre Zähigkeit, macht es möglich sie in Dräthe zu ziehen, und sie können auch deswegen Eindrücke von anderen härtern Körpern annehmen. Es giebt jedoch Metallmischungen, die an Härte keinem andern Körper nachstehen, z. B. Kohleneisen (Stahl, weiſses Guſseisen) und Phosphorkupfer. — Die jetzt erwähnten Eigenschaften machen die gemeinschaftlichen äuſseren Charaktere der Metalle aus.

Ihre gemeinschaftlichen chemischen Eigenschaften sind, daſs sie sich verbinden können: 1) mit Sauerstoff, 2) mit den brennbaren nicht metallischen Körpern (Metalloïden), 3) mit einander, und 4) endlich, daſs sie sich mit oxydirten Körpern nicht vereinigen können, ohne vorher selbst mit Sauerstoff verbunden zu seyn. Wegen dieses Mangels an Verwandtschaft zwischen Metallen und oxydirten Körpern

geschieht es, daſs jene, wenn sie in Thontiegeln mit Flüssen von Erden oder mit Glas geschmolzen werden, eine gewölbte Oberfläche erhalten, und in kleineren Quantitäten rundliche Körner bilden. Ehe ich aber diese chemischen Eigenschaften der Metalle näher entwickele, werde ich zuerst ihre Namen und Eintheilung anführen.

Nachdem wir die Radikale der Erden und Alkalien haben kennen gelernt, glaubte man anfangs diese von den eigentlichen Metallen trennen zu müssen, weil sie leichter und brennbarer sind, als alle vorher bekannte Körper. Ich muſs jedoch erinnern, daſs, obgleich eine solche Eintheilung nicht ohne Bequemlichkeit sein würde, sie in Hinsicht dieser metallischen Radikale unnatürlich ist. Sie kann daher nur für die charakteristischen Verschiedenheiten der oxydirten Metalle, die wir in Alkalien, Erden und Metalloxyde eintheilen, angenommen werden. An diese letztgenannte Eintheilung sind wir schon gewöhnt und die Abschaffung derselben würde mehr Verwirrung als Erleichterung verursachen. Doch ist diese Eintheilung nur künstlich, denn es giebt zwischen diesen drei Abtheilungen der oxydirten Metalle keine natürliche Gränze. Wir haben gesehen, daſs zwischen Erden und Alkalien keine recht bestimmte Gränze zu finden ist, weswegen auch einige Chemiker gewisse Erden zu den Alkalien gerechnet haben. Ebenso wird man in der folgenden Reihe finden, daſs die Gränzlinie zwischen Erde und Metalloxyd unbestimmt ist; z. B. zwischen Thonerde, Zirkonerde, Kieselerde, Tantalsäure, Titansäure, Zinnoxyd, Antimonsäure, oder: Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Ceriumoxydul, Bleioxyd. Der mit den Eigenschaften dieser Körper schon Bekannte findet einen so allmähligen Uebergang von der einen Klasse in die andere, daſs er gewiſs keine natürliche Gränze entdecken wird.

Wir werden hier die Metalle in zwei Abtheilungen abhandeln, nämlich: 1) die Radikale der Alkalien und der Erden, und 2) die Radikale der eigentlich sogenannten Metalloxyde. Die ersteren zeichnen sich durch ihre gröſsere Leichtigkeit aus. Die mei-

sten sind entweder leichter oder unbedeutend schwerer als Wasser, und sie sind so brennbar, dafs sie, bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, Wasser zersetzen. Sie werden nach ihren schon längst bekannten Oxyden genannt, deren lateinische Namen man die Endigung des Neutrum gegeben hat. Sie sind: Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium(?), Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Beryllium, Yttrium, Zirconium, Thorium(?). Die zweite Abtheilung zerfällt wiederum in zwei Unterabtheilungen: 1) Elektronegative Metalle, d. h. solche, die in Verbindung mit Sauerstoff eine gröfsere Neigung haben Säuren zu bilden, als Salzbasen darzustellen. Diese sind: Selenium, Arsenik, Chromium, Molybdän, Wolfram, Antimon, Tellur, Tantal, Titan, Silicium, Osmium und Gold. 2) Elektropositive Metalle, welche mit dem Sauerstoff vorzugsweise Salzbasen bilden. Diese sind: Platin, Iridium, Rhodium, Palladium, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Zinn, Blei, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Cerium, Uran. Die Metalle in diesen beiden Unterabtheilungen sind alle mehr als 4 mal schwerer wie das Wasser, sehr wenige unter ihnen werden bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre auf Kosten der Luft oder des Wassers oxydirt, und die Oxyde aller dieser Metalle (das des Silicium ausgenommen) lassen sich durch Kohlenpulver, bei einer hinreichend hohen Temperatur, metallisch wieder herstellen. Vom Kalium werden sie bei einer sehr gelinden Hitze reducirt.

Metalle und Sauerstoff.

Ich habe schon im ersten Theil angeführt, dafs brennbare Körper Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen aufnehmen, und ich habe dort die Begriffe von Oxyd und Oxydul, von Säure und unvollkommener Säure bestimmt. Die Metalle weichen sehr in Hinsicht ihrer

Verwandtschaft zum Sauerstoff von einander ab, sie nehmen sehr verschiedene Mengen davon auf und erfordern ungleiche Temperaturen, um damit verbunden werden zu können. Einige werden in der Luft sogleich oxydirt, sogar in strenger Kälte, wie z. B. Kalium und Mangan, andere noch ehe sie zu glühen anfangen, z. B. Blei, Zink und Zinn, und noch andere können gar nicht auf Kosten der Luft oxydirt werden, z. B. Gold, Silber und Platin. Dagegen lassen sich die Metalle, mit höchst wenigen Ausnahmen, auf nassem Wege durch Salpetersäure und durch Königswasser oxydiren. Einige oxydiren sich auf Kosten des Wassers, wenn sie mit einer Säure übergossen werden, z. B. Zink und Eisen. — Chromium, Tantalum, Rhodium und Iridium lassen sich auf nassem Wege nicht oxydiren, aber sie werden sehr leicht oxydirt, indem man sie mit Kalihydrat oder mit Salpeter erhitzt.

Die Oxyde einiger Metalle werden beim Glühen zerlegt, der Sauerstoff entweicht in Gasform, und das Metall bleibt rein zurück. Diese werden edle Metalle genannt, weil sie, bei der Bearbeitung im Feuer, keinen Abgang erleiden. Dahin gehören: Gold, Platin, Silber, Iridium. Andere werden bei einer gewissen Temperatur oxydirt, und geben bei einer noch höheren den Sauerstoff wieder von sich; solche sind: Palladium, Rhodium, Quecksilber, Nickel und Blei. Man giebt von den edlen Metallen an, dafs sie durch starke elektrische Schläge oxydirt werden können. Van Marum hat mit der Teylerschen Elektrisirmaschine solche Versuche gemacht. Er leitete sehr starke elektrische Schläge durch feine Dräthe von Platina, Gold, Silber u. m. a.; die Dräthe wurden zerschmettert und verflüchtigt. Den feinen Staub, worin das Metall nachher aus der Luft abgesetzt wurde, hat man als ein Oxyd angesehen. Obschon es nicht zu leugnen ist, dafs der feine Metallstaub, während des Erkaltens, eine für die Oxydation günstige Temperatur hat bekommen können, wodurch er in diesem Zustande der feinsten mechanischen Zertheilung in Oxyd hat umgewandelt werden können, so ereignen sich doch ganz

die nämlichen Erscheinungen, wenn das zerschmetterte Metall mit Wasserstoffgas umgeben ist. Gold und Platin haben übrigens eine so geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, daſs sie sich nicht einmal auf der positiven Seite in der elektrischen Säule oxydiren, wenn sie nicht zugleich mit einer salzsäurehaltigen Flüssigkeit umgeben werden.

Ein mit Sauerstoff verbundenes Metall hat sein metallisches Ansehen verloren, und ist in einen erdigen, weiſsen oder zuweilen gefärbten Körper verwandelt worden. Es ähnelt in diesem Zustande einer Erde, und wurde deswegen von den Chemikern älterer Zeiten, mit einer Art von Vorgefühl der gleichartigen Zusammensetzung der Metalloxyde und der Erden, Metallkalk genannt.

Bei einigen Metallen kennen wir nur eine einzige Oxydationsstufe. Die meisten aber haben zwei, und einige haben mehrere. Bisweilen können sich alle Oxydationsstufen mit Säuren zu Salzen verbinden, z. B. die des Eisens und des Kupfers; oft hat nur die niedrigste Oxydationsstufe diese Eigenschaft, indem die höheren sich mit Basen verbinden können, z. B. bei Zinn und Antimon, und bisweilen haben alle Oxydationsstufen eines Metalls die Natur einer Säure, z. B. beim Arsenik.

Wenn ein Metalloxyd seines Sauerstoffs beraubt und metallisch wieder hergestellt wird, nennt man dieses Reduciren und die Operation Reduction. Dieses kann auf verschiedene Art geschehen. Die edlen Metalle werden reducirt, wenn ihre Oxyde zum Glühen erhitzt werden, wobei der Sauerstoff als Gas entweicht. Die Oxyde der unedlen Metalle im Gegentheil haben den Zusatz eines Körpers nöthig, welcher zum Sauerstoff eine gröſsere Verwandtschaft hat, als sie selbst besitzen. Das Metalloxyd wird darum mit Kohlenpulver vermischt, und einer so starken Hitze ausgesetzt, als das Metall zum Schmelzen nöthig hat. Die Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoffe des Metalloxyds zu Kohlenoxydgas, welches in Gasform entweicht. Man macht diese Reduction gewöhnlich in hessischen Tiegeln, indem der eine Tiegel auf den andern umgekehrt gestellt wird, und die Zwischenräume

mit einer Mischung von gebranntem und ungebranntem feuerfesten Thon zugeklebt werden. Bisweilen setzt man in den Thontiegel eine passende Kohle, worin man für die Masse, welche man reduciren will, ein Loch hineingebohrt hat, welches Loch man, nach Eintragen des zu reducirenden Oxyds, mit einem Pfropfen von Kohle verschlieſst. Bei anderen Gelegenheiten füttert man den Tiegel auf der inwendigen Seite mit einer sehr dicken Bekleidung eines Gemenges von Thon, Sand und Kohlenpulver aus; dieses wird Gestübeherd genannt. Ein wesentlicher Umstand ist hierbei ein Zusatz von Fluſs, womit das Oxyd und das Kohlenpulver im Tiegel bedeckt wird. Man bedient sich zum Fluſs eines reinen, metallfreien Glases, entweder allein oder mit Fluſsspath vermischt. Borax kann ebenfalls angewandt werden. Diese Masse schmilzt gewöhnlich, noch ehe die Reduction angefangen hat, so daſs die neugebildeten kleinen Metalltheile davon umgeben und bedeckt werden. Durch die Bewegung, worin der Fluſs durch entwickelte Gasarten während der Reduction versetzt wird, treffen sich die Metalltheile und werden zu einem gröſseren Korn gesammelt, welches vom flüssigen Glase gegen die Einwirkung der durch die Poren des Tiegels eindringenden Luft bedeckt wird. Ohne einen solchen Fluſs würde man die Metallkörner zerstreut, und oft an der Oberfläche sehr angelaufen erhalten. Beim Herausbringen des Tiegels aus dem Feuer pflegt man ihn ein oder ein Paar mal gelinde anzustoſsen, damit solche Metallkörner, die im Flusse zerstreut liegen möchten, sich sammeln können. Einige Metalle erfordern eine sehr starke Hitze, um reducirt und geschmolzen zu werden, und die meisten werden noch weit vor dem Schmelzen reducirt. Der erhaltene Metallklumpen wurde von den ältern Chemikern Regulus genannt, daher kam die Benennung regulinisch, welches metallisch bedeutet. Bei diesen Reductionen mit Kohlenpulver erhält man das Metall selten rein, sondern öfters mit Kohle, Silicium und, wenn man Borax angewandt hat, auch mit Boron vermischt. Um es so rein

wie es nur möglich ist, zu erhalten, muſs man nicht mehr Kohlenpulver zusetzen, als zur Reduction des Metalles gerade nöthig ist, oder etwas weniger. Wenn der Sauerstoffgehalt des Oxyds bekannt ist, wird der Zusatz von Kohle darnach bestimmt. 100 Theile Sauerstoff nehmen 75,33 Theile Kohle auf, um Kohlenoxydgas zu bilden. Dabei muſs man jedoch berücksichtigen, daſs bei der ersten Einwirkung der Hitze eine Portion Kohlensäure erzeugt wird, und daſs die Metalle, welche zum Sauerstoff eine geringe Verwandtschaft haben, viel kohlensaures Gas geben. Sie bedürfen daher weniger Kohle, um reducirt zu werden. Die Reduction geschieht gewöhnlich in einem dazu eingerichteten Ofen, Esse genannt, und die Hitze wird durch einen Blasebalg verstärkt. Holzkohlen geben weniger Hitze als Steinkohlen, und die stärkste Hitze wird durch geröstete Steinkohlen (Coaks) in einer Esse hervorgebracht, wo die Ableitungsröhre des Blasebalgs sich in vier kleinere Röhren theilt, wovon eine auf jeder Seite des Ofens eindringt. Sie fordert Tiegel von sehr feuerfestem Thon, weil die hessischen Tiegel gewöhnlich darin sehr bald schmelzen.

Statt Kohle kann man sich bei der Reduction eines anderen Metalles bedienen, das eine gröſsere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als das zu reducirende Metall, hat; das letzte bekommt aber dabei immer eine Zumischung vom ersteren. Man bedient sich zu solchen Reductionen am besten des Kaliums, und nimmt dieses nachher durch zugegossenes Wasser weg, welches das Kalium oxydirt und auflöst, wobei das reducirte Metall in porösem oder sogar pulverförmigem Zustande zurückbleibt.

Bisweilen geschieht es, daſs ein Metall, welches bei niedrigeren Temperaturen eine geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat als ein anderes, dieses bei einer höheren Temperatur an Verwandtschaft übertrifft. Dieses ist der Fall, wenn jenes bei der höheren Temperatur flüchtig ist. Z. B. Eisenoxydul wird vom Kalium bei sehr geringer Wärme reducirt, Kalium wird im Gegentheil, bei der Schmelzhitze des Guſseisens, vom Eisen reducirt, wo-

bei das neugebildete Kalium verflüchtigt und metallisch sublimirt wird. Man bedient sich oft des Wasserstoffgases zur Reduction der Metalloxyde. Diese Art der Reduction geschieht sehr leicht, wenn das Metalloxyd in einer porzellanernen Röhre strenge erhitzt wird, während daſs man Wasserstoffgas durch eine, mit kleinen Stücken von geschmolzener salzsaurer Kalkerde gefüllte, Röhre hineinleitet. Das entgegengesetzte Ende der Porzellanröhre wird mit einem Korkstöpsel verschlossen, durch welchen eine enge Glasröhre dem Gase Ausgang verschafft. So lange sich in dieser Röhre Feuchtigkeit absetzt, ist das Oxyd noch nicht reducirt; aber sobald diese Röhre inwendig trocken wird, nimmt man das Feuer weg, und läſst das Wasserstoffgas durch die Röhre streichen, bis daſs alles kalt geworden ist. Auf diese Weise erhält man jedoch selten eine Hitze, die zum Schmelzen des Metalls hinreichend ist. Alle Metalle, welche zum Sauerstoff geringere Verwandtschaft haben als das Eisen, werden vom Wasserstoff reducirt; sogar das Eisenoxyd, aber nicht Zink, Cerium, Uran, Titan, Mangan, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram.

Die meisten Metalle, welche von Wasserstoff reducirt werden, lassen sich auch dadurch herstellen, daſs ihr oxalsaures Salz der trocknen Destillation ausgesetzt wird, wobei man kohlensaures Gas mit oder ohne Wasserdämpfe erhält, und das Metall bleibt in Pulverform zurück.

Auch ohne Einwirkung des Feuers können die Metalloxyde auf verschiedene Art reducirt werden. Z. B. wenn man in eine Auflösung eines Metallsalzes ein anderes Metall hineinlegt, welches zum Sauerstoff eine gröſsere Verwandtschaft hat als das aufgelöste, so scheidet sich dieses metallisch aus. Ein geringer Ueberschuſs von Säure beschleunigt in hohem Grade diese Operation. Diejenigen Metalle, welche zum Sauerstoff eine gröſsere Verwandtschaft haben als der Wasserstoff, können jedoch nicht anders auf diese Weise reducirt werden, als durch Zusatz von Kalium oder Natrium. Wir bedienen uns gewöhnlich des Eisens oder des Zinks als Reductionsmittel, weil diese

diese unter den gewöhnlicheren Metallen die stärkste Verwandtschaft zum Sauerstoff und zu den Säuren haben; doch können die Metalle überhaupt sich einander so reduciren, wie es folgende Reihe zeigt, in welcher jedes Glied von dem folgenden reducirt wird: Gold, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Zinn, Zink.

Die meisten von den edlen Metallen werden von den Oxydulsalzen des Eisens und des Zinns dadurch reducirt, daſs das Oxydul sich mit dem Sauerstoff und der Säure des edlen Metalls zu einem Oxydsalz verbindet, wodurch das reducirte Metall in Pulverform niedergeschlagen wird. Die Oxydulsalze des Eisens haben vor den Oxydulsalzen des Zinns den Vorzug, daſs das neugebildete Eisenoxyd in der Säure, womit das ausgeschiedene Metall verbunden war, aufgelöst zurückbleibt; der Niederschlag ist also reines Metall, wogegen das Zinnoxyd, welches in den Säuren schwerauflöslich ist, oft zugleich mit dem reducirten Metall niedergeschlagen wird. Metalle, welche aus ihren Auflösungen in Säuren nur schwer sich reduciren lassen, werden oft sehr leicht aus ihren Auflösungen in Alkalien wieder hergestellt, z. B. Wolfram und Zinn.

Wenn ein Metall auf ein anderes niedergeschlagen wird, bekleidet sich das reducirende mit einer dünnen Schicht des reducirten, und in demselben Augenblick fängt ein elektrischer Prozeſs zwischen beiden an, bei welchem das reducirende Metall fortwährend positiv und das reducirte negativ elektrisch ist. Dieses häuft sich jetzt auf dem vorher abgesetzten immer mehr an, entweder in losen Flocken oder in dendritischen Krystallgruppen, während daſs jenes auf anderen Punkten aufgelöst wird. Dieses hat in den letztern Zeiten die Frage erweckt: ob die chemischen Verwandtschaften und die Elektricität nicht identisch wären, um so mehr, da man bei näherer Untersuchung bemerkt hat, daſs die chemischen Verwandtschaften niemals in Thätigkeit kommen, ohne daſs das Gleichgewicht der Elektricität gestört wird. Ich habe schon an-

geführt, daſs die Entladung der elektrischen Säule eine reducirende Kraft auf die in Wasser aufgelösten Körper, durch welche die Entladung vor sich geht, ausübt, und wir benutzen sehr oft diese Kraft zur Wiederherstellung der Metalle. Wir kennen noch keine Verwandtschaft, welche von der Elektricität nicht aufgehoben wird, obgleich höhere Verwandtschaftsstufen höhere Wirkungen der Elektricität erfordern. Je gröſsere Verwandtschaft zum Sauerstoff ein Körper hat, je mehr muſs seine Auflösung concentrirt sein, denn sonst verliert sich die Heftigkeit der elektrischen Entladung durch die Zerlegung des anwesenden Wassers. So z. B. wird befeuchtetes Kali von der Elektricität zersetzt, nicht aber seine verdünnte Auflösung. Thonerde, Kieselerde, Ceriumoxyd u. m. a. können von der elektrischen Säule nicht reducirt werden, weil sie im Wasser völlig unauflöslich sind, und wenn sie in Säuren oder in ein Alkali aufgelöst werden, übt die Säule ihre Kraft auf die Lösungsmittel und auf die salzige Verbindung aus. Je weniger ein Körper in Wasser auflöslich ist, wie z. B. die alkalischen Erden, je gröſsere Intensität muſs die elektrische Entladung haben (d. h. je gröſser muſs die Anzahl der einzelnen Paare in der elektrischen Säule sein), weil sie nur mit einem Ueberschusse dessen, was zur Zersetzung des Wassers angewandt wird, auf die aufgelösten Körper einwirkt. Die meisten der eigentlichen Metalle werden sehr leicht reducirt, auch von schwachen elektrischen Säulen, und das reducirte Metall schieſst in Krystallen an, die um so regelmäſsiger werden, je langsamer die Reduction geschieht.

Endlich werden auch mehrere unter den edlen Metallen vom Sonnenlichte reducirt. In einem gläsernen Gefäſse, welches eine neutrale Goldauflösung enthält und gegen das Sonnenlicht gestellt wird, bekleidet sowohl die Oberfläche als seine dem Lichte zugekehrte Seite inwendig sich mit einer Haut von Gold, die allmählig an Dicke zunimmt. Ich habe schon im 1sten Theil von dieser Eigenschaft des Lichtes gesprochen, und dabei die Muthmaſsung angeführt, daſs sie von einer elektrischen Wir-

kung abhängen kann, indem Elektricität und Licht sich überall zusammen zeigen.

Wenn die Metalle oxydirt werden, verbinden sie sich mehr oder weniger innig mit dem Sauerstoff, wodurch eine mehr oder weniger erhöhte Temperatur erregt wird. Je geringer die Verwandtschaft eines Körpers zum Sauerstoff ist, je weniger Wärmestoff wird dann bei ihrer Verbindung ausgeschieden, so dafs wenn ein anderer Körper, zufolge einer gröfseren Verwandtschaft, den Sauerstoff davon wegnimmt, noch ein Theil Wärmestoff davon auszuscheiden übrig bleibt. Der Stickstoff hat zum Sauerstoff beinahe die geringste Verwandtschaft, und nimmt ihn fast mit seinem ganzen Gehalt an Wärmestoff auf, defswegen verbrennen alle Körper auf Kosten des schmelzenden Salpeters mit derselben Entwickelung von Wärme wie im Sauerstoffgas. Kalium im Gegentheil hat die gröfste Verwandtschaft zum Sauerstoff und es oxydirt sich daher auf Kosten der meisten oxydirten Körper, unter Entwickelung von Wärme, welche bisweilen die lebhaftesten Verbrennungserscheinungen hervorbringt. Die Sauerstoffmenge, welche das Oxydul eines Metalls in Oxyd verwandelt, hat gewöhnlich nicht dieselbe Menge Wärmestoff verloren, als der im Oxydul enthaltene Sauerstoff. Daher wird Kalium mit Feuererscheinung, auf Kosten z. B. von Eisenoxyd und Manganoxyd, in Kali verwandelt, da es hingegen, ohne in Glühung zu gerathen, Eisen- und Manganoxydul herstellt.

Die ungleich starke Verwandtschaft, womit die Metalle die verschiedenen Antheile Sauerstoff binden, welche ihre verschiedenen Oxydationsstufen ausmachen, ist bis jetzt nicht näher bestimmt. So viel ist doch aus der Erfahrung bekannt, dafs weder in dem Minimum, noch in dem Maximum von Sauerstoffgehalt die stärkste chemische Verwandtschaft zwischen den Bestandtheilen obwaltet. Die sogenannten Suboxyde zerlegen sich gewöhnlich durch sehr geringe Veranlassungen in reducirtes Metall und in eine höhere Oxydationsstufe. Die Superoxyde, so wie auch einige unter den Oxyden, zerlegen sich gleichfalls

leicht in Sauerstoff und in niedrigere Oxydationsstufen. Die gröſste Verwandtschaft steht also irgendwo in der Mitte.

Man hat allgemein angenommen, daſs die Ausdrücke verbrannter und oxydirter Körper von gleicher Bedeutung wären. Da aber ein Körper oxydirt sein kann, ohne daſs eine Feuererscheinung dabei statt gehabt hat, und er auf der andern Seite der Einwirkung des Feuers hat unterworfen sein können, ohne oxydirt zu sein, und da Körper, wie es nun allgemein anerkannt ist, unter gleichen Feuererscheinungen, wie im Sauerstoffgas, sich mit andern Stoffen verbinden können, so müssen wir diese beiden Benennungen nicht verwechseln, um so mehr, da wir uns täglich des Worts Verbrennung bedienen, um auch die Zerstörung von Vegetabilien im Feuer anzudeuten, welches ein sehr zusammengesetzter Prozeſs ist.

Da die Oxydation der Metalle die erste Erscheinung war, welche eigentlich die verbesserte Lehre von der Verbrennung erzeugte, so werde ich hier eine kurze Uebersicht der vorzüglichsten Veränderungen geben, die sich mit dieser Lehre ereignet haben. Schon im Jahre 1630 machte Jean Rey, Arzt aus Perigord in Frankreich, die Beobachtung, daſs die Metalle Blei und Zinn, wenn sie calcinirt werden, an Schwere zunehmen, und er leitete dieses von absorbirter Luft her *). Der Engländer Robert Hooke gab nachher im Jahr 1665 in einem Buche, *Micrographia* genannt, folgende Erklärung von der Verbrennung: „Die Luft, worin wir leben, ist das Auflösungsmittel aller brennbaren Körper. Diese Auflösung (die Verbrennung) geschieht erst, nachdem der Körper erwärmt ist, und die Wirkung der Auflösung bringt die hohe Temperatur hervor, welche wir Feuer nennen. Die Auflösung des brennbaren Körpers geschieht durch einen inhärirenden Stoff, welcher der Luft beige-

*) *Essai sur la recherche de la cause, par laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids, quand on les calcine. à Bazas* 1630.

mischt wird. Dieser Stoff ähnelt demjenigen, der im Salpeter figirt ist, aber es ist nicht dieselbe Substanz. Ein Theil des brennenden Körpers wird in Luft verwandelt und verfliegt, aber ein anderer Theil verbindet sich mit der Luft und bildet ein Coagulum oder einen Niederschlag, wovon einige Theile so leicht sind, daſs sie von der Luft entführt werden, aber andere sind gröber und bleiben zurück.“ Man sieht, daſs Hooke von der Verbrennung gewöhnlicher Brennmaterialien gesprochen, und daſs er sich diese weit deutlicher vorgestellt hat, als viele es nach ihm gethan haben. Sein Landsmann und Zeitgenoſs, John Mayow, schrieb im Jahr 1674 *) über das vermehrte Gewicht des Bleies und des Antimons während der Oxydation. Auch er leitete es von einem mit diesen Metallen verbundenen Bestandtheil der Luft her, den er *Spiritus nitro-aëreus* nannte, und er glaubte, daſs es sich mit den übrigen Metallen auf dieselbe Weise verhielt. Seine Ideen waren übrigens verworren und mystisch. Robert Boyle suchte zu gleicher Zeit zu beweisen, daſs die vermehrte Schwere von fixirtem Feuer herrührte, welches sich mit dem verbrannten Körper verbunden hatte **). Ums Jahr 1700 fing Becher, ein deutscher Chemiker, an, die Erscheinung des Verbrennens von einer entweichenden flüchtigen Erde, oder einem Schwefel, herzuleiten. Er nannte sie *Terra secunda, inflammabilis, pingues, sulphurea,* und nahm an, daſs sie sich in allen brennbaren Körpern finden sollte ***). Sein Schüler Georg Ernst Stahl entwickelte noch mehr diese Idee, nannte diesen Stoff Phlogiston (Brennbares), und indem er das vermehrte Gewicht der verbrannten Körper übersah, welches der Hauptgegenstand der Untersuchungen der englischen Naturforscher gewesen war, erklärte er alle Körper als zusammengesetzt aus Phlogiston und einem

*) *Tractatus quinque medico-phisici. Oxon.* 1669 *et* 1674.

**) *Boyle's Works. Vol. III. pag.* 40.

***) *Becher's Phisica subterranea. Lips.* 1703.

eigenen unverbrennlichen Radikal. So z. B. bestand nach ihm Schwefel aus Phlogiston und Schwefelsäure, und Eisen aus Phlogiston mit Eisenoxyd. Die Erscheinung des Feuers besteht, nach dieser Theorie, im Entweichen des Phlogistons, worauf das unverbrennliche Radikal zurückbleibt. Die Reduction eines Metalloxyds von einem andern Metall, oder von einem brennbaren Körper, geschieht durch das Uebergehen des Phlogistons vom reducirenden zum reducirten Körper. Daher kamen die Benennungen der ältern Chemiker, phlogisticiren und dephlogisticiren. Dieses bedeutete oxydiren und jenes reduciren. Stahl sah übrigens Phlogiston als eine Erde an, und glaubte, dafs es Schwere hätte *). Durch diese Hypothese liefsen sich jetzt die Erscheinungen bei der Verbrennung mit einiger Wahrscheinlichkeit erklären, und Stahl wurde der Schöpfer einer chemischen Theorie, die sich etwas über ein halbes Jahrhundert erhielt, und welche, bei ihrem Fall, in den besten Chemikern des Zeitalters eifrige Vertheidiger fand. Diese Theorie erlitt jedoch mehrere Einschränkungen, und man sah Phlogiston zuletzt sogar als den Grundstoff des Feuers an. Einer von den ältern Chemikern Schwedens, J. G. Wallerius, suchte diesen Satz zu vertheidigen **). Macquer sah Phlogiston als mit der Materie des Lichts identisch an, weil Salpetersäure, Goldoxyd und Silberoxyd vom Sonnenlichte reducirt werden ***). Sie erlitt aufserdem viele sogar ungereimte Veränderungen, welche nicht verdienen angeführt zu werden. Während dafs sich diese Theorie über ganz Europa verbreitete und der Chemie eine wissenschaftliche Richtung gab, gründete ein schottischer Chemiker, Joseph Black, neue Ansichten durch die

*) *Stahl's Chymia rationalis*, oder gründliche Einleitung zur Chemie. Leipzig 1720.

**) *De materiali differentia luminis et ignis. in Disp. Acad. Fasc.* 1. *N. VIII. Holmiae et Lipsiae* 1780.

***) Macquers chem. Wörterbuch, 1. Aufl. 2. Th. S. 354. und 3. Th. S. 77. u. f.

tiefsinnigsten Forschungen über die Wärme. Er hatte schon im Anfange des Jahrs 1750 die Kohlensäure entdeckt und den Unterschied zwischen ätzenden und milden Alkalien (wie man zu der Zeit die kohlensauren nannte) gezeigt. Seine Versuche hatten ihn ebenfalls auf die Forschung nach der Ursache der verschiedenen Aggregationsformen der Körper geführt. Er entwickelte dabei die Lehre vom Wärmestoff im freien und gebundenen Zustande, die ich schon im ersten Theil angeführt habe, und welche fast gänzlich sein Werk ist. Schon im Jahr 1763 las Black seine merkwürdige Arbeit in einer Gesellschaft von Gelehrten vor, und seine Lehre wurde mit jedem Jahre durch seine und Watt's gemeinschaftliche Arbeiten vermehrt und bestätigt. Black's Versuche hatten gezeigt, wie ein Gas, welches condensirt wird, Wärme entwickelt, und er hatte also eine der Wahrheiten, welche zur nachherigen Erklärung der Verbrennung nöthig war, an den Tag gelegt. Sein stiller und bescheidener Charakter hielt ihn in einem beschränkteren Wirkungskreise. Seine Entdeckungen wurden meistens in seinen Vorlesungen und im Umgange mit den Gelehrten, die ihn besuchten, mitgetheilt und also sehr spät allgemein bekannt. Dieses geschah meistens dadurch, dafs die Zuhörer seine Vorlesungen nachschrieben, und Abschriften dieser Hefte in den meisten Ländern sehr theuer verkauft wurden. Dieser Umstand führte viele sonst sehr verdiente Gelehrte in Versuchung, sich aus diesen Handschriften Blacks Entdeckungen zuzueignen, was auch einige Zeit hindurch gelang *). Der Engländer Crawford hatte eine Menge sehr interessanter Versuche angestellt über die verschiedene specifische Wärme der Körper, und er glaubte durch diese Versuche ausgemittelt zu haben, dafs die Verbrennung in einer Verbindung des Phlogistons mit der Luft bestehe, wobei die eigenthümliche Wärme der letz-

*) Dr. Joseph Blacks Vorlesungen über die Grundlehren der Chemie, herausgegeben von Dr. Joh. Robison. Uebersetzt von L. v. Crell. Hamburg 1804.

tern vermindert werden sollte. Sie mufste dann eine gröfsere oder geringere Menge Wärme losmachen, je nachdem der brennende Körper mehr oder weniger Phlogiston mitzutheilen hatte *). Schon im Jahre 1774 hatte Bayen, ein französischer Chemiker, die Bemerkung gemacht, dafs Stahls Lehre nicht auf das Quecksilber angewandt werden könne, dessen Kalk ohne Zusatz von Phlogiston reducirt werde und dafs die Verkalkung des Quecksilbers nicht von einem Verlust an Phlogiston, sondern von seiner Verbindung mit der Luft herrühre, dessen Gewicht, zu dem des Quecksilbers gelegt, die Gewichtsvermehrung verursache, welche das Metall während der Verkalkung erhielt **). Bayen's Versuche lenkten die Aufmerksamkeit Lavoisier's auf diesen Gegenstand, und schon in demselben Jahre stellte dieser seine ersten Versuche an, um die Einsaugung der Luft während der Verkalkung zu beweisen. Er liefs Zinn in einem grofsen und luftdicht verschlossenen gläsernen Kolben schmelzen, dessen Gewicht, so wie das des Zinns, er vorher genau bestimmt hatte. Nachdem das Zinn nach drei Stunden sich mit einer dicken Haut von Zinnasche überzogen hatte, liefs er den Apparat abkühlen und wog ihn. Er hatte ganz das nämliche Gewicht wie vorher; aber als er geöffnet wurde, drang die Luft hinein und der Kolben wurde dadurch 10 Gran schwerer als vorher. Ungefähr um dieselbe Zeit hatten Priestlei in England und Scheele in Schweden das Sauerstoffgas entdeckt. Scheele zeigte in einer Reihe von vortrefflichen Versuchen die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, und zeigte die Verschiedenheit des Stickstoffgases, des Sauerstoffgases und des kohlensauren Gases. Er nannte das erste *Aër mephiticus*, das zweite *Aër vitalis* und das letzte *Acidum aëreum*. Im Jahr 1777 gab er in Leipzig in deutscher Sprache seine vortreffliche Abhandlung vom

*) *Adair Crawford's Experiments and Observations on animal heat etc. London* 1788.

**) *Rozier's Journal de Physique.* 1774. *p.* 288. 295.

Feuer und der Luft heraus, worin seine Versuche sämmtlich beschrieben waren. Er wagte darin auch eine Theorie von der Verbrennung aufzustellen. Er hatte durch Versuche gezeigt, daſs Phosphor, welcher in Sauerstoffgas verbrennt, dieses Gas vollkommen aufnimmt, so daſs das Gefäſs, worin die Verbrennung geschah, luftleer geworden ist, und, unter Wasser geöffnet, sich damit anfüllt. Da also das Gas verschwunden war, so glaubte Scheele, daſs es sich mit Phlogiston verbunden hatte und in der Form von Licht und Wärme entwichen war, und er nahm an, daſs die Erscheinung des Feuers eine Verbindung von Phlogiston mit Sauerstoffgas war, welches mit mehr Phlogiston Licht gab und mit weniger Wärme erzeugte. Aber bei allen diesen Versuchen hatte Scheele den gebrannten Körper zu wiegen vernachlässigt. Wäre das nicht der Fall gewesen, so wäre Scheele gewiſs der Urheber der Oxydationstheorie geworden. In demselben Jahre bewies Lavoisier, daſs die Verbrennung in einem Einsaugen von Sauerstoffgas bestehe, und daſs der Körper nach der Verbrennung so viel mehr wiege, als das verzehrte Sauerstoffgas an Gewicht betrug *). Im folgenden Jahr zeigte er, daſs der Sauerstoff ein Bestandtheil aller Säuren war, weſswegen er ihn Oxygène (d. h. Säureerzeuger) nannte. Danach veränderte er nun die Benennungen: Feuerluft, Lebensluft in Gas Oxygène (Sauerstoffgas). Lavoisier's weit umfassender Geist gab der Chemie eine ganz neue Wendung. 1789 gab er seinen *Traité élémentaire de Chimie* heraus, worin die neue Lehre in ihrem ganzen vortrefflichen Zusammenhange dargestellt wurde. Durch diese veränderten und berichtigten Begriffe fing man an, das Bedürfniſs einer besseren Nomenclatur lebhafter zu empfinden, wozu Bergman schon einen guten Anfang gemacht hatte. Guyton de Morveau ersann deſswegen neue passende Namen für die meisten Körper

*) *Mémoire sur la Cambustion en général, par A. L. Lavoisier*, in den *Mém. de l'acad. de sciences de Paris.* 1777. *p.* 592 *u. f.*

und suchte so oft es möglich war mit dem Namen die Zusammensetzung des Körpers anzugeben. Einige unter Lavoisier's Landsleuten verbreiteten die neue Lehre mit einem bisweilen übermüthigen Ton, welcher ältere verdiente Chemiker nicht selten beleidigte. Sie schienen mit der neuen Nomenclatur die Arbeit aller andern gänzlich verdunkeln zu wollen, und durch die neue Benennung sich jede vorher gemachte Entdeckung anzueignen. Lavoisier's Lehre würde deſswegen, aller seiner Klarheit und seiner überzeugenden Beweise ungeachtet, sehr langsam angenommen, und gewann nur spät den Beifall der älteren und angesehensten Chemiker. Lavoisier selbst trug die Chemie auf eine höchst interessante und deutliche Art vor, aber er beging in seinem *Traité élémentaire* den Fehler, die Verdienste seiner Vorgänger oft zu verschweigen, und schien durch die neuen Erklärungen ihre Entdeckungen zu seinen eigenen machen zu wollen. So z. B. vermiſst man in der Lehre von dem Wärmestoff den Namen des verdienten Black's, obgleich dieser schon 20 Jahre vorher diesen Gegenstand bearbeitet hatte, und obgleich Lavoisier in seinen Briefen an Black den hohen Werth, den er auf Black's Verdienst setzte, nicht verschwieg. Ich führe dieses nicht in der Absicht an, um Lavoisier in ein weniger vortheilhaftes Licht zu stellen, sondern um die Ursache zu zeigen, welche mehrere Chemiker, besonders Engländer, bewog, Lavoisier, durch die ungereimtesten Beschuldigungen, alles Verdienst zu rauben, indem sie ihn als einen Plagiator darstellten, welcher für Geld die Entdeckungen seiner ärmeren Landsleute an sich kaufte. Lavoisier's ächtes Verdienst zeigte sich nach seinem Tode auf eine ganz unverkennliche Art. Er starb am 8. Mai 1794, ein Opfer der Revolutionswuth. Während daſs man in seinen Arbeiten ein unaufhörliches Streben nach neuen Wahrheiten, ein unwiderstehliches Verlangen, mit Bestimmtheit zu wissen, und einen das Ganze umfassenden Blick wahrnahm, verwandelte sich dieses, in den Schriften seiner Nachfolger, in ein sektisches, das Bestreben einer Sekte, alles nach der neuen

Ansicht zu erklären, oft ohne Muth oder Vermögen dasjenige näher zu untersuchen, was nicht damit übereinstimmen zu wollen schien. Lavoisier's Theorie, die jetzt den Namen der antiphlogistischen Chemie erhielt, und die in den Händen ihres Urhebers so viel Licht über die chemischen Prozesse verbreitete, wurde von seinen Nachfolgern mit vielen Irrungen, mit unrichtig wahrgenommenen, aber in die Form der Theorie eingezwungenen Beobachtungen und mit einer Menge scheinbaren Erklärungen von Gegenständen, die wir noch nicht recht verstehen, eingeflochten, und dadurch wurde dem Leser ihrer Schriften eine Art theoretischer Ueberzeugung und Sicherheit beigebracht, die in der Wissenschaft selbst viel Unheil verursachte, und die bei der Anwendung der Chemie auf Künste und Gewerbe einen noch schädlichern Einfluſs äuſserte. Einer von den Umständen, weſswegen die Oxydationstheorie noch immer Gegner fand, war die Ungewiſsheit, wo der Lichtstoff bei der Verbrennung herkam. Einige schlugen dann einen Mittelweg ein, und, indem sie die Oxydationstheorie annahmen, betrachteten sie den *Lichtstoff* als ein Bestandtheil der brennbaren Körper, und gaben ihm den Namen Brennbares, welches bei der Verbrennung sich mit dem Wärmestoffe des Sauerstoffgases verbindet und als Feuer entweicht. Einige, die gar nicht die Oxydation annehmen wollten, erklärten, daſs das Phlogiston eine negative Schwere habe, d. h. sich vom Mittelpunkt der Erde zu entfernen strebe, wodurch es die Körper leichter machte, mit welchen es sich verbindet und sie mit ihrer ursprünglichen Schwere zurückläſst, wenn es wieder fortgeht. Wie man diese Erscheinungen nach den elektro-chemischen Ansichten erklärt, werde ich im dritten Theil auseinandersetzen.

Metalle und Schwefel.

Die Metalle verbinden sich leicht mit dem Schwefel. Der Prozeſs, welcher dabei Statt findet, ist dem der Oxydation sehr ähnlich. Ein mit Schwefel verbundenes Me-

tall nennt man ein Schwefelmetall, oder ein geschwefeltes Metall. Ein Schwefelmetall hat, so wie ein Metalloxyd, die ursprünglichen charakteristischen Eigenschaften des Metalles verloren, es unterscheidet sich aber von einem oxydirten Metall durch sein Vermögen, die Elektricität zu leiten.

Die Schwefelmetalle theilen sich nach den äuſseren Charakteren in zwei Gattungen, von welchen die eine undurchsichtig ist und einen bestimmt metallischen Glanz hat, wodurch die metallische Natur sogleich in die Augen fällt, wie z. B. Schwefeleisen, Schwefelblei. Die andere im Gegentheil hat den Metallglanz nicht, und ist dabei gewöhnlich mehr oder weniger durchscheinend, wie z. B. Schwefelzink und Schwefelquecksilber. Es geschieht bisweilen, daſs ein Metall auf einer Schwefelungsstufe zu der erstern dieser Gattungen gehört, und auf einer andern zu der letztern, z. B. Schwefelzinn in Minimum und in Maximum. Man hat in der Mineralogie vorgeschlagen, die erste Klasse Kiese und die zweite Blenden zu nennen, weil das metallglänzende natürliche Schwefeleisen gewöhnlich Kies oder Schwefelkies genannt wird, hingegen das durchsichtige Schwefelzink den Namen von Blende erhalten hat. Diese Eintheilung ist aber nicht allgemein angenommen worden.

Die Metalle verbinden sich gewöhnlich mit dem Schwefel unter Feuererscheinung. Wird ein gepulvertes Metall mit Schwefel vermischt und die Mischung zu einer gewissen Temperatur erhitzt, so wird sie im Augenblicke der Verbindung rothglühend. Schüttet man z. B. 3 Theile Kupferfeile mit einem Theil gestoſsenen Schwefel vermischt in eine zugeschmolzene gläserne Röhre oder in einen kleinen gläsernen Kolben, welcher über der Flamme eines Lichts erhitzt wird, so schmilzt der Schwefel zuerst und in einigen Minuten geräth die Masse in Glühung. Erhitzt man Schwefel in einem gläsernen Kolben über der Flamme einer Weingeistlampe, bis daſs der Kolben von einem gelben Gase (d. h. von Schwefeldämpfen) angefüllt erscheint, und führt man nun einige sehr

dünn ausgewalzte Kupferblätter hinein, so entzünden sich diese und brennen mit vielem Glanz. Der gasförmige Schwefel wird dabei eingesogen und das Produkt des Verbrennens ist Schwefelkupfer. Mit gleicher Erscheinung von Feuer brennen einige Metalle bei einer höheren Temperatur in Schwefelwasserstoffgas, ein Schwefelmetall wird erzeugt und reines Wasserstoffgas bleibt zurück. Besonders gelingt dieses mit dem Kalium. Verschiedene Metalle, welche zum Schwefel eine geringere Verwandtschaft haben, wie z. B. Platin, Palladium, Rhodium, zeigen keine Feuererscheinung, so lange das Gemenge mit der Luft in Berührung steht, aber im luftleeren Raum erhitzt, glühen sie, nach Edmund Davy, in dem Augenblick der Verbindung sehr lebhaft. Wir sehen also, daſs die Erscheinung des Feuers nicht der Oxydation allein zugehört, wie man zu Lavoisier's Zeiten meinte, sondern auch bei den Verbindungen des Schwefels, und wie wir es weiterhin sehen werden, des Phosphors und vieler anderen Körper Statt findet. Das Sauerstoffgas ist also nicht der einzige Körper, welcher die Erscheinung des Feuers bewirken kann, nicht das einzige verbrennende Princip, wie ich bei den elektro-chemischen Ansichten im dritten Theil ausführlicher zeigen werde.

Die meisten Metalle lassen sich mit dem Schwefel direkt verbinden, mit einigen aber läſst es sich nicht bewerkstelligen, z. B. mit Zink und Gold. Man kann die meisten Schwefelmetalle auch so darstellen, daſs man das oxydirte Metall mit einer hinlänglichen Menge Schwefel vermischt und in einer Retorte erhitzt. Es entsteht schweflichte Säure, die in Gasform entweicht und das Schwefelmetall bleibt zurück. Bei den Alkalien und den alkalischen Erden oxydirt sich der Schwefel zu Schwefelsäure, und man erhält ein Gemenge von Schwefelmetall mit einem schwefelsauren Salz. Mit einigen Metallen, z. B. Mangan, Kobalt, Nickal, erhält man bestimmte Verbindungen von Metalloxyd mit Schwefelmetall.

Auf nassem Wege erhält man Schwefelmetalle, wenn man Metallauflösungen mit Schwefelwasserstoffgas oder

mit Hydrothionkali füllt, und es ist leicht auf diese Art Schwefelungsstufen zu erhalten, die auf dem trockenen Wege gar nicht dargestellt werden können. Denn eben so wie die Metalle sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen verbinden, so giebt es auch mehrere Schwefelungsstufen, und die Metalle folgen dabei denselben Gesetzen, und gewöhnlich den nämlichen Multipeln und denselben Verhältnissen, wie bei der Oxydation. Gewöhnlich kann man auf dem nassen Wege eben so viele Schwefelungsstufen eines Metalls hervorbringen als es Oxyde hat, indem man diese Oxyde mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt; der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser, und der Schwefel verbindet sich mit dem Metall. Mit den verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums kann man bei mehreren Metallen noch höhere Schwefelungsstufen hervorbringen, wie ich dies bei dem Schwefelkalium zeigen werde. Gewöhnlich hat jedes Metall nur eine einzige Schwefelungsstufe, die in Destillirgefäſsen das Glühen aushält, ohne Schwefel zu verlieren, und diese entspricht dann bei den elektro-positiven Metallen der Oxydationsstufe, welche die stärkste Base ist. Wird dieses Schwefelmetall mit Sauerstoff verbunden, bis daſs es damit so weit gesättigt ist, daſs der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird, so entsteht dadurch ein neutrales schwefelsaures Salz. Wenn dieses Schwefelmetall zu denen gehört, welche das Wasser zerlegen können, und man es mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, so wird Schwefelwasserstoffgas entbunden, ohne daſs weder Schwefel noch Wasserstoff in Ueberschuſs dabei zum Vorschein kommt. Mit den höheren Schwefelungsstufen tritt dieser Fall nicht ein, denn entweder wird Schwefel abgeschieden, oder sie werden von der Säure nicht angegriffen. In jedem Schwefelmetall ist das Metall mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als es Sauerstoff in der entsprechenden Oxydationsstufe aufnimmt. Dadurch kann man von der Zusammensetzung des Schwefelmetalls die des Oxyds berechnen und umgekehrt. Zuweilen läſst sich ein Schwefelmetall mit

dem reinen Metalle in allen Verhältnissen zusammenschmelzen; dieses ist aber ein seltner Fall.

Ein Schwefelmetall kann auf dieselbe Art wie ein oxydirtes reducirt werden, wenn es mit einem andern Metall, welches eine gröfsere Verwandtschaft zum Schwefel hat, gemischt und nachher erhitzt wird. Die gewöhnliche Methode, die Schwefelmetalle zu reduciren, ist jedoch, das Schwefelmetall erst in Oxyd zu verwandeln, und dann das Oxyd zu reduciren, weil dieses weit leichter vor sich geht. Die Operation, wodurch ein Schwefelmetall in Metalloxyd umgewandelt wird, nennt man Abschwefeln oder Rösten. Das Schwefelmetall wird gepulvert und nachher in der Luft gelinde geglüht, wobei es oft umgerührt wird. Man mufs sich wohl hüten, dafs es nicht schmilzt, und wenn dieses geschehen sollte, wird das Geschmolzene herausgenommen und wiederum gepulvert. Die gröfste Menge des Schwefels entweicht dann als schweflichtsaures Gas, und das Metall bleibt im Maximum oxydirt zurück. Man sollte nicht erwarten, dafs das Metall bei der Gegenwart des Schwefels die höchste Oxydationsstufe erreichen sollte, wir werden aber weiter unten sehen, dafs gerade dieses der Fall ist, wenn zusammengesetzte brennbare Körper dem Feuer ausgesetzt werden. Ein Theil des Schwefels wird gewöhnlich beim Rösten in Säure verwandelt und vom Oxyd zurückgehalten, welche aber von den schwächeren basischen Oxyden durch vermehrte Hitze verjagt werden kann.

Ein Schwefelmetall kann sich zuweilen mit dem Oxyd des nämlichen Metalls verbinden. Man kannte schon lange eine solche Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Arfwedson hat aber neuerdings mehrere derselben entdeckt und gezeigt, dafs diese Verbindungen am leichtesten entstehen, wenn man schwefelsaure Metallsalze in einer Röhre glüht, durch welche man Wasserstoffgas streichen läfst. Es werden Wasser und schweflichte Säure entbunden, und in der neuen Verbindung befindet sich das Metall zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel gleich vertheilt. Arfwedson nennt diese Ver-

bindungen Oxysulphureta, Oxysulfuren. Solche Verbindungen hat Arfwedson bei dem Mangan, dem Zink und dem Kobalt entdeckt. Vermuthlich lassen sie sich bei den meisten Metallen darstellen, obgleich die Darstellungsmethoden sehr verschieden und von einander abweichend sein können.

Metalle und Phosphor.

Die Metalle verbinden sich auch mit dem Phosphor, es hält aber schwerer diese Verbindungen zu bewerkstelligen. Die Methoden, welche man dazu anwendet, sind folgende: *a)* Man läſst in einem passenden Apparat Phosphor auf das glühende oder geschmolzene Metall fallen, wobei ein Theil des Phosphors verbrennt, indem ein anderer Theil davon sich mit dem Metall verbindet. *b)* Glasige Phosphorsäure, oder sogar saure phosphorsaure Kalkerde wird mit dem zerkleinerten Metalle und mit Kohlenpulver vermischt, und das Gemenge in einem bedeckten Tiegel einer höheren Temperatur ausgesetzt. *c)* Man mischt das phosphorsaure Salz des Metalls, das man mit Phosphor verbinden will, mit Kohlenpulver, und erhitzt das Gemenge. In beiden Fällen erhält man auf dem Boden des Tiegels ein geschmolzenes Klümpchen von Phosphormetall. Auf dem nassen Wege können nur wenige Phosphormetalle erhalten werden, weil der Phosphor eine gröſsere Verwandtschaft zum Sauerstoff als der Wasserstoff hat, und daher wenn man eine Metallauflösung mit Phosphorwasserstoffgas niederschlägt, entweder nur Metall oder ein unbestimmtes Gemenge von diesem mit Phosphormetall niederfällt. Wir können den Phosphor nicht mit den Metallen nach den nämlichen Verhältnissen verbinden, welche für Sauerstoff und Schwefel Statt finden, sondern die Metalle nehmen den Phosphor in weit geringeren Verhältnissen auf. Wenige dieser Verbindungen sind mit Genauigkeit analysirt; die wir kennen sind aber so zusammengesetzt, daſs, wenn sie oxydirt werden, irgend ein basisches phosphorsaures Salz dar-

aus entsteht. Daher kommt es, daſs, wenn man ein neutrales phosphorsaures Metallsalz mit Kohle zu Phosphormetall reducirt, ein bedeutender Theil des Phosphors sich verflüchtigt. Darauf gründet sich die Bereitung des Phosphors aus phosphorsaurem Blei und Kohlenpulver. Einige Metalle verbinden sich mit dem Phosphor unter Feuererscheinung. Das Kalium brennt lebhaft, wenn es in Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird, und das Produkt dieser Verbrennung ist Phosphorkalium.

Metalle und Kohle.

Die meisten Metalle nehmen bei der Reduction oder beim Zusammenschmelzen Kohle auf; aber die geringe Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu den brennbaren Körpern macht, daſs sie dabei nur sehr wenig davon aufnehmen. Dieser Kohlengehalt ist oft bei demselben Metall verschieden; er vermindert die Geschmeidigkeit des Metalls; zuweilen gar vernichtet er auch dieselbe. Unter den Kohlenmetallen sind die Verbindungen des *Eisens* mit Kohlenstoff, welche Guſseisen, Stahl und *Graphit* genannt werden, die merkwürdigsten. Man glaubte lange, daſs der Kohlenstoff keine der Zusammensetzung der kohlensauren Salze proportionelle Verbindungen eingehe. Spätere Untersuchungen aber haben gezeigt, daſs solche Verbindungen wirklich statt finden, obgleich man sie nicht auf directem Wege hervorbringen kann. Wenn z. B. die Verbindungen des Cyanogens (oder des Kohlenstickstoffs) mit den Metallen einer höheren Temperatur in Destillirgefäſsen ausgesetzt werden, so geht der Stickstoff als Gas fort und das Kohlenmetall bleibt als schwarzes Pulver zurück. Auſserdem geben die meisten Metallsalze, die eine vegetabilische Säure enthalten, durch trockene Destillation Kohlenmetalle, in welchen die Metalle in mehreren verschiedenen Verhältnissen mit der Kohle verbunden sind.

Metalle und Wasserstoff.

Wir kennen bisjetzt nur die Verbindungen von vier Metallen mit dem Wasserstoff. Diese sind Kalium, Selenium, Arsenik und Tellur. Die beiden letzteren kann man theils in Gasform, theils in fester Form erhalten. Das Wasserstoffkalium erscheint nur in fester Form. Der Selenwasserstoff, so wie der Tellurwasserstoff, sind dem Schwefelwasserstoff vollkommen ähnlich und gehören zu den Wasserstoffsäuren, was mit dem Arsenikwasserstoff nicht der Fall ist. Man hat ebenfalls angegeben, dafs bei der Reduction der Metalle aus sehr verdünnten Auflösungen, vermittelst der elektrischen Säule, Wasserstoffmetalle auf dem negativen Leiter erhalten werden sollten, was sich aber nicht bewährt hat.

Verbindungen der Metalle unter sich.

Die Verbindungen der Metalle unter sich sind von zweierlei Art: Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen und blofse Zusammenschmelzungen oder sogenannte Legirungen.

Jene scheinen zwischen den meisten Metallen statt zu finden, obgleich wir noch nicht immer Mittel gefunden haben, bei ihrem Hervorbringen das von dem einen Metall überschüssig Zugesetzte abzuscheiden. Diejenigen Metalle, welche Säuren hervorbringen, haben eine grofse Neigung, sich mit den Metallen, welche Basen darstellen, in bestimmten Verhältnissen zu verbinden, und dieses Streben zur Verbindung verhält sich gewöhnlich wie die Stärke der Säure und der Base, die von den verbundenen Metallen hervorgebracht werden können. (Doch leidet diese letztere Regel manche Ausnahme.) Daher geben Selenium, Arsenik, Antimon, Tellur etc. Verbindungen mit den übrigen Metallen, die den Schwefelmetallen und den Phosphormetallen ähnlich sind, und welche wir oft in der Natur hervorgebracht und sogar mit Schwefelmetallen vermischt antreffen. Diese Verbindun-

gen werden dann Selenmetalle, Arsenikmetalle, Antimonmetalle etc. genannt, auf die Art, daſs das elektronegative Metall immer vorangesetzt wird. Die meisten von diesen Verbindungen geschehen nach den nämlichen Gesetzen und nach den nämlichen Proportionen, die für den Sauerstoff und den Schwefel geltend sind; wenn sie daher oxydirt werden, so entstehen daraus neutrale selensaure, arseniksaure, antimonsaure etc. Salze. Nicht selten verbinden sich elektropositive Metalle unter einander, und können durch Krystallisation abgesondert werden. In diesem Falle findet man gewöhnlich, daſs die beiden verbundenen Metalle, wenn sie oxydirt werden, die nämliche Menge Sauerstoff aufnehmen, oder auch, wenn die Metalle in der elektrischen Reihe weiter von einander entfernt stehen, nimmt das eine Metall doppelt so viel Sauerstoff als das andere auf. — Bei allen diesen chemischen Verbindungen entsteht eine erhöhte Temperatur. Platin, in dünnen Plättchen, mit Zinn zusammengeschmolzen, giebt eine auſserordentliche Hitze, welche die bei den meisten Oxydationen übertrifft. Wenn man auf einmal geschmolzenes Kupfer mit geschmolzenem Zink, in dem Verhältniſs worin sie Messing ausmachen, zusammenmischt, so erhitzen sie sich so stark, daſs ein Theil der Mischung herumgeworfen wird. Um so viel wie möglich die Verbindungen der Metalle nach bestimmten Verhältnissen rein zu erhalten, bedienen wir uns entweder der Krystallisationskraft der Verbindung, oder in einigen Fällen der gröſseren Flüchtigkeit oder Schmelzbarkeit des einen Bestandtheils, welchen man dann in Ueberschuſs zusetzt. Die Natur stellt im Mineralreich einige dieser Verbindungen dar, z. B. von Silber und Quecksilber, von Silber und Gold, von Tellur mit Gold, Silber und Blei u. m.

Bei dem bloſsen Zusammenschmelzen der Metalle, werden sie ungefähr wie Alkohol und Wasser, oder wie Wachs und Talg vermischt, und erstarren nachher zusammen. Wenn die zusammengeschmolzenen Metalle bei einer sehr verschiedenen Temperatur fest werden, so kann man das leichtflüssigere, nach dem Erstarren des

schwerer schmelzbaren Metalles, abfliefsen lassen; diese Operation wird zuweilen im Grofsen zur Scheidung von gemischten Metallen angewandt, und wird Saigern oder Saigerung genannt. Wenn man solche Metalle zusammenschmelzt, welche bestimmte chemische Verbindungen bilden können, so entstehet immer eine solche Verbindung, und wenn das eine Metall in Ueberschufs zugesetzt war, so befindet sich die Verbindung mit diesem Ueberschufs vermischt oder zusammengeschmolzen. Daher kommt es, dafs bei dem Zusammenschmelzen mehrerer Metalle das eigenthümliche Gewicht der Mischung dem der einzelnen Metalle nicht mehr entspricht, weil die chemische Verbindung, die dabei entsteht, gewöhnlich dichter wird. Daher ist es nicht möglich, aus dem eigenthümlichen Gewicht einer Metallmischung die relative Menge seiner Bestandtheile zu berechnen. Es ist dabei noch zu bemerken, dafs die Metalle mehrere Verbindungsstufen bilden können, wovon jede seine eigene Abweichung in der specifischen Schwere hervorbringen kann. Davon rühren die vielen scheinbaren Anomalien her, die man in dem eigenthümlichen Gewicht der Metallmischungen gefunden hat. Gellert und Kraft haben eine grofse Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand angestellt. Sie fanden, dafs folgende Metalle sich beim Zusammenschmelzen verdichten: Gold mit Silber, Blei, Wismuth und Zink; Silber mit Kupfer, Blei, Zinn, Wismuth, Zink und Antimon; Kupfer mit Zinn, Zink und Antimon; Blei mit Zink, Wismuth und Antimon; Quecksilber mit Zinn und Blei; Wismuth mit Antimon. Dagegen fanden sie, dafs bei folgenden Mischungen das Volumen durchs Zusammenschmelzen vergröfsert worden war: Gold mit Kupfer, Eisen und Zinn; Platina mit Kupfer; Eisen mit Antimon, Wismuth und Zink; Kupfer mit Blei; Zinn mit Zink, Blei und Antimon; Zink mit Antimon; Quecksilber mit Wismuth; Kupfer und Wismuth behalten beim Zusammenschmelzen ihre Dichtigkeit unverändert. Die Metallmischungen nehmen gewöhnlich an Zähigkeit zu, und übertreffen darin die einzelnen Metalle, woraus

sie bestehen. So z. B. ist eine Mischung von 12 Theilen Blei mit einem Theile Zink doppelt so zähe als Zink. Sie sind auch beinahe ohne Ausnahme leichtflüssiger, und werden daher zum Löthen angewandt. Die zu diesem Endzweck bereiteten Metallmischungen werden Loth genannt. Gold wird z. B. mit einer Mischung von Gold und etwas Silber oder Kupfer gelöthet; Silber mit einer von Silber und Kupfer oder Messing; Kupfer mit Messing u. s. w.

Die Metallmischungen oxydiren sich leichter als die reinen Metalle, und oft bis zum Maximum. Die Ursache dazu muſs dann in der vermehrten Verwandtschaft zum Sauerstoff gesucht werden, welche durch das Bestreben des einen Oxyds sich mit dem andern zu verbinden entstehet. Eine bis zum Glühen erhitzte Mischung von Zinn und Blei zündet sich an und fährt nachher fort von selbst zu brennen, ungefähr wie ein schlechter Torf. Ein Amalgam von Kalium und Quecksilber, giebt unter gewissen Umständen Kali und rothes Quecksilberoxyd.

Die Methoden, die Metalllegirungen zu zerlegen und die Metalle daraus zu trennen, sind vielfältig. Ich werde bei jedem Metalle, so wie bei der allgemeinen Beschreibung der chemischen Analyse, die Trennungsmethoden angeben.

Verbindungen der Metalloxyde mit Säuren und mit einander. Metallsalze.

Dieselbe Neigung, welche die Metalle zeigen, sich mit einander zu verbinden, zeigen auch ihre Oxyde, und gewöhnlich, wiewohl nicht immer, findet man, daſs die Oxyde vorzüglich in denjenigen Verhältnissen sich mit einander verbinden, worin ihre Radikale vorzugsweise Verbindung eingehen. Daher entsprechen gewöhnlich Schwefel-, Selen- und Arsenikmetalle den neutralen schwefelsauren, selensauren und arseniksauren Metallsalzen, und überhaupt hängt das gegenseitige Verbindungsbestreben der Oxyde von dem der Radikale auf eine

solche Weise ab, daſs die Dazwischenkunft des Sauerstoffs nur dieses Bestreben vermehrt, und es thätiger macht durch die gröſsere Auflöslichkeit der Oxyde, weil diese in flüſsigem Zustande besser auf einander wirken können.

Um ein Metall durch Oxydirung zur Auflösung vorzubereiten, glüht man entweder das Metall in der Luft, oder mit Salpeter, oder man oxydirt auch das Metall auf Kosten des Sauerstoffs einer Säure oder des Wassers, womit diese verdünnt ist. Die Auflösung geschieht oft weit schneller, wenn das Metall vorher geglüht und langsam abgekühlt worden ist. Ein Metall, welches zum Sauerstoff eine gröſsere Verwandtschaft als der Wasserstoff hat, wird in verdünnten Säuren mit Entwickelung vom Wasserstoffgas aufgelöst. Andere Metalle müssen in Salpetersäure aufgelöst werden. Platin und Gold werden nur in einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure aufgelöst. Chromium, Tantal, Rhodium und Iridium können durch keine Säure auf dem nassen Wege oxydirt oder aufgelöst werden, sie oxydiren sich aber sehr leicht, wenn sie mit caustischem Kali geglüht werden. Wenn solche Metalle, die von Schwefelsäure oder Salzsäure mit Wasserstoffgas-Entbindung aufgelöst werden, mit concentrirter Salpetersäure in Berührung kommen, so wird die Säure gröſstentheils so zerlegt, daſs Stickgas dabei entbunden wird. Ist die Säure aber sehr verdünnt, so entbindet sich entweder Stickstoffoxydul, oder ein Gemenge von diesem mit Wasserstoffgas. In allen gewöhnlicheren Fällen entwickeln die Metalle, welche sich in Salpetersäure auflösen, Stickstoffoxydgas; ein einziges, Palladium, vermag die Säure nur zu salpetrichter Säure zu reduciren, und löst sich daher ohne alle Gasentbindung auf, bis daſs die Flüssigkeit mit salpetrichter Säure gesättigt wird; sie zersetzt sich dann von selbst in Salpetersäure und in Stickstoffoxyd.

Im Allgemeinen, wenn ein Metall mehrere basische Oxyde hat, ist das niedrigste (das Oxydul) die stärkste Base, wie z. B. beim Mangan und beim Eisen. Bei einigen

trifft aber der Fall ein, daſs ihre Oxydule auf der Gränze zwischen Salzbasen und Suboxyden stehen, und bei allen diesen ist das Oxyd eine stärkere Basis als das Oxydul, wie z. B. beim Quecksilber, Kupfer und Gold. Dieser Umstand scheint mit den Proportionen in der Zusammensetzung dieser Oxyde in Verbindung zu stehen, worüber ich auf die Darstellung der atomistischen Theorie im dritten Theil hinweise, weil dieser Gegenstand hier nicht auseinandergesetzt werden kann.

Wenn man in die Auflösung eines neutralen Metallsalzes ein andres Metall hineinlegt, welches zum Sauerstoff eine gröſsere Verwandtschaft als das aufgelöste hat, so wird dieses in metallischer Form ausgeschieden, indem das erstere sich auflöst. Die Auflösung bleibt dabei neutral, ohne daſs Säure frei wird, und ohne daſs sich mehr von dem zugesetzten Metalle oxydirt, als zur Sättigung der Säure erforderlich ist *). Dieser Umstand hängt davon ab, daſs jede Säure in der Menge von jeder Basis, die zu ihrer Neutralisirung erforderlich ist, dieselbe Quantität Sauerstoff aufnimmt, so daſs in dem Metall*salze*, welches zersetzt wird, die Säure und der Sauerstoff der *Basis* unverändert bleiben, während das metallische Radikal der Basis mit einem anderen vertauscht wird. Ich habe schon im ersten Theil ausführlich erwähnt, was wir unter Sättigungscapacität der Säuren verstehen, und ich werde hier bloſs hinzufügen, daſs wir uns oft dieser Capacität einer Säure bedienen, um den Sauerstoffgehalt eines Oxyds zu bestimmen, dessen Zusammensetzung, auf eine mehr directe Weise bestimmt, denselben Grad von Genauigkeit nicht erreichen kann. So z. B. wenn wir den Sauerstoffgehalt in einem basischen Oxyde untersuchen wollen, bestimmen wir, wie viel von

*) Dabei muſs man jedoch berücksichtigen, daſs wenn man den Versuch fortsetzt, bis daſs der ganze Gehalt des auszufällenden Metalls ganz abgeschieden ist, ein elektrischer Prozeſs zwischen dem gefällten und dem fällenden fortfährt, wodurch dieses nachher auf Kosten des Wassers oxydirt wird, ohne daſs zu seiner Auflösung nothwendig Säure vorhanden ist.

diesem Oxyde, z. B. 100 Theile Schwefelsäure, zu ihrer Sättigung brauchen; da die Sättigungscapacität dieser Säure 19,96 ist, so muſs die gefundene Menge des Oxyds eben diese Quantität Sauerstoff enthalten.

Beinahe alle auflösliche neutrale Metallsalze röthen die blaue Farbe des Lackmus. Es gilt daher hier von dem Begriffe, welchen wir den Ausdrücken Neutral und Neutralität beilegen, das nämliche, was ich schon im ersten Theil bei den Erdsalzen davon angeführt habe. Basische Metallsalze sind selten in Wasser auflöslich, wenn sie es aber sind, so bringen sie alkalische Reactionen hervor, wie z. B. die des Bleioxyds.

Die basischen Metalloxyde verbinden sich sehr oft mit den Alkalien, mit den Erden und mit einander, und da die so verbundenen Körper, jeder für sich, gegen Säuren sich wie Basen verhalten, so verhält sich doch in dieser Verbindung das eine wie Basis und das andere wie Säure.

Die Metalloxyde verbinden sich auch mit dem Wasser, und geben, ebenso wie die Alkalien und Erden, eigene Hydrate. Diese sind jedoch weniger beständig, und werden leicht von einer wenig erhöhten Temperatur zerlegt. Einige geben sogar ihr Wasser ab, wenn sie unter Wasser bis zum Kochpunkt desselben erhitzt werden, z. B. die Hydrate des Zinnoxyduls und des Kupferoxyds. Die Hydrate der Metalloxyde haben oft eine andere Farbe als das Oxyd selbst: so sind die Hydrate des Zinnoxyduls und des Eisenoxyduls weiſs, da diese Oxydule schwarz sind; das Hydrat des Kupferoxyds ist lazurblau, und das Oxyd ist schwarz. Einige Chemiker haben geglaubt, daſs diese Hydrate mit Säuren zu Salzen verbunden werden können, ungefähr so, als wenn das Hydrat eine einzige Base wäre. Dieses ist nicht richtig. Die Hydrate sind wie Salze zu betrachten, worin das Wasser die Säure ist, die aber von jeder andern Säure verjagt wird, und das in den neutralen Salzen enthaltene Wasser ist, was wir eigentlich Krystallwasser nennen, ohne daſs ein Theil davon mehr der Basis angehört, als ein anderer.

Mit sehr vielen vegetabilischen und thierischen Stoffen können sich die Metalloxyde auf mehrerlei Art verbinden. Solche Verbindungen gehören aber ganz und gar in die organische Chemie.

Verbindungen der Schwefelmetalle mit einander, der Selenmetalle, der Arsenikmetalle u. s. f.

Die Schwefelmetalle können sich, gerade so wie die Metalloxyde, mit einander verbinden. Diese Verbindungen finden hauptsächlich zwischen geschwefelten elektronegativen und geschwefelten elektropositiven Metallen statt; sie stellen Körper dar, die man einigermaſsen mit den Salzen vergleichen kann, und von denen einige sogar in Wasser äuflöslich sind, und können daraus in Krystallform erhalten werden. Die Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle, welche den basischen Oxyden entsprechen (d. h. die, welche durch wechselseitige Zersetzung des basischen Oxyds mit Schwefelwasserstoffgas entstehen), spielen in diesen Verbindungen die Rolle der Basen. Die *höheren* Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle, besitzen dieses Vermögen nicht, und verhalten sich in dieser Hinsicht wie die Superoxyde; sie verbinden sich mit keinem anderen Schwefelmetall, können aber ihren Schwefelüberschuſs an andere Metalle absetzen. Die Schwefelungsstufen der elektronegativen Metalle, deren Zusammensetzung mit der der Metallsäuren proportionell ist, verbinden sich, nach Art der Säuren, mit den elektropositiven Schwefelmetallen, auf eine solche Weise und in solchen Verhältnissen, daſs, wenn der Schwefel gegen gleich viele Partikeln Sauerstoff ausgetauscht werden sollte, irgend eins von den Salzen entsteht, welche die nämlichen Radikale in ihrem oxydirten Zustande hervorbringen können.

Die elektronegativen Schwefelmetalle, von welchen man durch Erfahrung kennt, daſs sie diese Art von Verbindungen eingehen können, sind die des Selenium, des Arseniks, des Wolframs, des Molybdäns, des Antimons,

des Tellurs, des Zinns und des Goldes, wozu noch die des Platins und des Rhodiums kommen. Von geschwefeltem Chrom, Titan und Tantal kennt man noch dergleichen Verbindungen nicht. Auch der Schwefelwasserstoff und der Schwefelkohlenstoff verhalten sich in dieser Hinsicht wie die elektronegativen Schwefelmetalle. Ich werde von diesen Verbindungen beim Schwefelkalium ein mehreres anführen, und ohnehin bei jedem Schwefelmetall, was wir von seinen Verbindungen mit andern wissen, erwähnen.

So wie elektropositive Oxyde sich zuweilen mit einander verbinden, so vereinigen sich auch bisweilen elektropositive Schwefelmetalle, z. B. Schwefeleisen mit Schwefelkupfer, und die Natur stellt davon im Mineralreich eine ziemlich grofse Anzahl in Krystallform dar. Sie sind gröfstentheils so zusammengesetzt, dafs, wenn sie oxydirt werden, ein schwefelsaures Doppelsalz davon entsteht. Sie entsprechen Doppelsalzen von zwei Basen mit einer Säure. Sehr selten kommen deren drei, auf eine solche Weise verbunden, vor, dafs sie für eine einzige und wirkliche chemische Verbindung angesehen werden können.

Was ich hier von Schwefelmetallen gesagt habe, ist auch, und im nämlichen Grade, für Selenmetalle geltend. Es kann auch für Arsenik-, Antimon-, Tellur- etc. Metalle gelten, obschon, je weiter diese elektronegativen Körper von dem negativen Ende der elektrischen Reihe entfernt sind (d. h. je weniger deutlich ihre sauren Eigenschaften ausgedruckt sind), desto schwächer die Verwandtschaften, wodurch ihre Verbindungen bedingt werden, sind, und desto seltner sie von der Natur oder der Kunst hervorgebracht vorkommen.

Es giebt noch, obgleich nur selten, Fälle, wo ein elektropositives Metall mit zwei elektronegativen Grundstoffen verbunden ist. So z. B. verbinden sich zuweilen einige Schwefelmetalle mit der niedrigsten Oxydationsstufe des nämlichen Metalls, und so verbindet sich ein Schwefelmetall mit der Arsenikverbindung des nämlichen Metalls. Diese Verbindungen entsprechen, unter den

oxydirten Körpern, Doppelsalzen von einer Basis mit zwei Säuren.

Wenn man auf die obengedachte Weise die Verbindungen brennbarer Körper mit einander betrachtet, so findet man die gröſste Analogie mit denen der oxydirten Körper, und die ganzen Reihen ordnen sich in einen systematischen Zusammenhang, wo jede Verbindung seinen bestimmten Platz bekommt, und wo die Existenz der noch nicht entdeckten oder nicht untersuchten Verbindungen von der Theorie im voraus gesehen und ihre Zusammensetzung bestimmt werden kann *).

Das Vorkommen der Metalle in der Natur, die Art sie aus ihren Erzen auszuziehen und den Gehalt an Metall in den Erzen zu prüfen.

Die Metalle kommen unter der Oberfläche der Erde in Gebirgen, seltner in Erdlagern oder im Sande der Flüsse oder am Boden der Seen, vor. Wenn ein Metall in reiner metallischer Form vorkommt, wird es gediegen genannt. Dieses Vorkommen ist jedoch selten, gewöhnlich sind die Metalle durch Sauerstoff, Schwefel oder Arsenik, wie man sagt, vererzt. Zuweilen kommen sie als Salze vor. Die metallhaltigen Mineralien werden Erze genannt. Sie liegen entweder in eigenen Lagern oder in Gängen in den Gebirgen, besonders von den älteren Formationen, wo sie von der Hauptmasse des eigentlichen Felsens abgesondert und mit beinahe allen möglichen Mineralien vermengt sind. Das in dem

*) Es wird daraus mit der Zeit die Kenntniſs einer groſsen Reihe von bis jetzt ganz vernachläſsigten und unbekannten Körpern entstehen, welche die Darstellung einer wissenschaftlichen und consequenten Nomenclatur nöthig machen. Nur muſs man damit nicht allzu sehr eilen, denn wenn man die Principien dazu aufzustellen suchte, noch ehe alles, was dabei in Betrachtung kommen sollte, bekannt ist, so würde man etwas eben so unvollkommenes leisten, als die Nomenclatur der oxydirten Verbindungen druch die späteren Entdeckungen jetzt geworden ist.

Erzgange herrschende Mineral wird Gangart (Matrix) des Erzes genannt. Die Menge des Erzes ist darin auf verschiedenen Punkten verschieden. Wenn die Erze auf Gängen vorkommen, ist ihre Menge noch abwechselnder als in den Lagern, und es zeigen sich dabei sehr sonderbare Umstände, deren Erwähnung aber hier nicht an ihrer Stelle wäre.

Die Metalle werden aus den Erzen durch verschiedene Processe rein und in metallischer Form erhalten. Das hauptsächlichste ist dabei folgendes: Wenn das Erz nicht rein vorkommt, mufs die Matrix abgeschieden werden, um das Ausschmelzen des Metalls nicht unnöthigerweise zu erschweren. Das Erz wird zerschlagen und dann weiter gepulvert oder gepocht, was durch eigene Pochwerke verrichtet wird. Um die Erze der seltener vorkommenden Metalle von der Gangart zu scheiden, bedient man sich nachher des Schlämmens oder Waschens, indem man mit Wasser die Theile des leichtern Gesteins abspühlt, wobei das schwerere Erz zurückbleibt. Einige Erze, welche Schwefel- oder Arsenikmetalle enthalten, die nicht bedeutend schwerer sind als die Gangart, und daher nicht ohne grofsen Verlust gewaschen werden können, pflegt man mit Zusatz von leicht schmelzbaren Steinarten zu schmelzen, wobei die Bergart in Schlacke verwandelt wird und sich vom geschmolzenen Schwefelmetalle abscheidet, welches letztere am Boden des Ofens, unter der Schlacke, sich ansammelt. Nachdem nun das Erz so viel wie möglich vom Gestein befreit worden ist, sucht man Schwefel und Arsenik dadurch abzuscheiden, dafs man es lange röstet und am Ende der Operation eine sehr hohe Temperatur giebt. Der Schwefel und das Arsenik gehen dabei gröfstentheils als schweflichte und arsenichte Säure fort, und das Metall bleibt oxydirt zurück. Man mufs bei der Röstung eine allmählig verstärkte Hitze geben, damit das Erz nicht schmilzt, und bei einigen Erzen mufs die Operation wiederholt werden. Die Röstung geschieht entweder in

eigenen Oefen oder in Haufen, welche man auf einer Unterlage von Brennholz im Freien aufthürmt.

Das geröstete Erz wird in eigenen dazu gebauten Oefen reducirt. Auf diesen wird es, mit sogenannten Flüssen vermischt, schichtweise mit Kohlen aufgesetzt. Die Flüsse dienen dabei zur Beförderung der Schmelzbarkeit der noch anklebenden Antheile vom Gestein und zur Auflösung des oxydirten Eisens, welches alle Erze, zuweilen in groſser Menge, enthalten. Die Flüsse bilden dabei ein eigenes undurchsichtiges, leichtflüssiges Glas, welches man Schlacke nennt. Die Hitze wird in diesen Oefen entweder durch Luftzüge oder durch Gebläse verstärkt. Das Metalloxyd wird nun von der Kohle reducirt, indem sich Kohlenoxydgas und kohlensaures Gas bilden, von welchen ersteres an der Mündung des Ofens mit einer groſsen blaurothen Flamme brennt. Das reducirte Metall, welches sich am Boden des Ofens unter der Schlacke sammelt, ist selten rein, sondern enthält Beimischungen von anderen Metallen, sogar auch von Kohlenstoff, welchen es aus den Kohlen im Reductionsaugenblick aufgenommen hat. Es wird im Ofen vor Oxydirung geschützt, indem die geschmolzene Schlacke seine Oberfläche bedeckt. Der Ofen ist so eingerichtet, daſs man Schlacke und Metall, jedes für sich, auslassen kann, in dem Maaſse, als sie sich ansammeln.

Die Reinigung des erhaltenen Metalls ist für jedes verschieden; ich werde sie bei jedem einzelnen Metall abhandeln. Einige Metalle haben nicht alle hier erörterten Processe nöthig, andere verlangen darin Abänderungen.

Die Kunst, im Kleinen den Metallgehalt und die Verhältnisse eines Erzes bei seiner Bearbeitung im Groſsen auszumitteln, wird Probierkunst genannt. Man theilt sie in Probieren auf trockenem und auf nassem Wege ein. Letztere, die eigentlich eine Art von chemischer Analyse eines Erzes ist, werde ich bei der chemischen Analyse beschreiben. Das Probieren auf trockenem Wege ist

weniger genau, aber doch ein zum Endzweck hinlänglicher Proceſs, wobei man im Kleinen die Operationen nachmacht, welche im Groſsen mit dem Erze vorgenommen werden. Man nimmt die Probe hiezu nach den äuſseren Merkmahlen, so viel es möglich ist, von einem mittelhaltigen Erze, oder von mehreren Stellen desselben Haufens, und mischt es genau. Es wird darauf zerstoſsen, gewogen und das Gestein in einem passenden Gefäſs abgeschlämmt. Das Erz wird nun getrocknet und wiederum gewogen; der Verlust ist abgeschlämmtes Gestein. Nun wird das Erz unter stetem Umrühren auf einer kleinen flachen Schale geröstet, was man gewöhnlich in einem Muffelofen vornimmt, um der Luft freien Zugang zu lassen, ohne das Staub und Asche hineinfallen können. Anfangs bedeckt man die kleine Schale oder den Scherben, damit nichts durch Verknistern, bei der ersten Einwirkung der Hitze, verloren geht. Die Röstung wird so lange fortgesetzt, als noch eine Gewichtsveränderung dabei zu bemerken ist. Man bemerkt den Röstungsverlust, und mischt dann das geröstete Erz mit Kohlenpulver und einem Fluſs, wonach es in einem Tiegel in der dazu erforderlichen Hitze reducirt wird. Als Fluſs bedient man sich am liebsten eines kohlenhaltigen Alkali's, welches man erhält, wenn 2 Theile roher Weinstein mit 1 Theil Salpeter gemischt und detonirt werden. Dieser wird schwarzer Fluſs genannt, und gewöhnlich bei der Probe mit etwas Kochsalz versetzt, um ihn leichtflüssiger zu machen. Das Kali trägt hier zur Reduction hauptsächlich dadurch bei, daſs ein Theil Kalium in Dampfgestalt sich entbindet und die Theile des Oxyds reducirt, die durch Mangel an vollkommener Berührung mit der Kohle sonst unverändert geblieben wären. Ist die Probe gehörig gemacht, so steht der Fluſs nach der Abkühlung mit ebener Oberfläche, und am Boden liegt ein einziges Metallkorn, welches vom Fluſs gereinigt und gewogen wird. Es versteht sich, daſs man zu diesen Proben eine gute und empfindliche Wage nöthig hat. Die dazu gebräuchlichen Gewichte sind in Centner, Pfund und Loth

getheilt, wobei das Centnergewicht $\frac{1}{4}$ eines gewöhnlichen Loths gleich kommt. Eine Regel, die bei diesen Proben nie aufser Acht gelassen werden mufs, ist, dasselbe Erz zwei Proben zu unterwerfen. Treffen sie zusammen, so sind sie richtig, widrigenfalls mufs die Probe wiederholt werden, um zu finden, welche von beiden die richtigere ist.

Sind die Metalle einfach?

Es bleibt noch die Frage übrig: sind die Metalle einfach oder sind sie zusammengesetzt? Die gegenwärtige Lage unserer Kenntnisse erlaubt wohl nicht die bestimmte Beantwortung dieser Frage; und wir können darüber nur Vermuthungen aufstellen. Die Metallisirung des Ammoniaks, durch die Einwirkung der Elektricität, scheint anzudeuten, dafs ein zusammengesetztes Metall keinen ungereimten Begriff in sich schliefst. Die Umstände, welche die Einfachheit der anderen Metalle zweifelhaft machen, sind ihr vermeintliches Hervorbringen in der organischen Natur aus Materialien, worin sie, soviel wir bisher haben erfahren können, nicht enthalten sind.

Mehrere Naturforscher, z. B. Schrader, Braconnot, Greiff, haben Samen, z. B. von Kresse, in verschiedene Pulver, in Schwefelblumen, reine Kieselerde, Bleioxyd, Bleischrot u. m. a., deren Zusammensetzung wir als richtig bekannt ansehen, gesäet. Die keimenden Samen wurden mit destillirtem Wasser begossen; die Pflanzen kamen fort, und als sie von Zeit zu Zeit abgeschnitten wurden, sammelte man eine gröfsere Menge des Gewächses, welches getrocknet und zu Asche verbrannt wurde. Aus einer einzigen Drachme dieser Samen entstanden Gewächse, bei deren Verbrennung mehrere Drachmen Asche zurückblieben. Diese Asche enthielt die nämlichen alkalischen, erdigen und salzigen Bestandtheile, die man in der Asche derselben Pflanze findet, wenn sie auf dem freien Felde wächst; z. B. Kieselerde,

Thonerde, phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde, kohlensaure Talkerde, schwefelsaures und kohlensaures Kali, Eisenoxyd. Da diese sich, weder in dem Pulver, welches der Pflanze als Boden diente, noch im Wasser, noch, so viel wir bisher wissen, in der Luft fanden, so bleibt uns kein anderer Ausweg übrig, ihre Anwesenheit in der Pflanze zu erklären, als daſs sie, während des Vegetationsprocesses, aus den Stoffen, von welchen die Pflanze umgeben war, d. h. von der Luft, vom Wasser und von dem als Boden dienenden pulverförmigen Körper, herrühren. Da wir aber die Zusammensetzung dieser Stoffe zu kennen glauben, so scheint es, als könnte man dadurch Anlaſs zu der Vermuthung bekommen, daſs die in der Asche gefundenen verschiedenen Körper, d. h. Kali, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Kieselerde, Eisenoxyd, Schwefelsäure und Phosphorsäure, aus gemeinschaftlichen Grundstoffen zusammengesetzt worden sind. Ich muſs jedoch erinnern, daſs wir diese Veranlassungen zu einer Vermuthung, nicht als eine bewiesene Wahrheit ansehen dürfen.

I. Die Radikale der Alkalien und der Erden.

1. Kalium (*Potassium*).

Humphry Davy, dessen groſse Verdienste um die Fortschritte der Chemie ich mehr als einmal Gelegenheit anzuführen gehabt habe, entdeckte am Ende des Jahres 1807, daſs wenn geglühetes Kalihydrat, mit ein wenig Wasser angefeuchtet, auf ein Platinblech gelegt wird, welches in leitender Verbindung mit dem positiven Pol einer wenigstens 150paarigen, kräftigen elektrischen Säule steht, deren Platten einen Diameter von 4 bis 5 Zoll oder darüber haben, und vom negativen Pol ein Platindrath zum Kali geleitet wird, so sieht man um die Spitze dieses Draths eine Menge kleiner, quecksilberähnlicher Metallkugeln sich bilden, welche sich bisweilen anzünden und

ver-

verbrennen. Diese kleinen Kugeln sind die metallische Grundlage des Kalis, Kalium.

Leichter und in gröſserer Menge wird dieses auch mit ganz gewöhnlichen elektrischen Säulen erhalten, wenn man Quecksilber als negativen Leiter anwendet, und es mit einer sehr concentrirten Lauge von caustischem Kali übergieſst, worin einige Stücke noch unaufgelöstes Alkali sich befinden. Die chemische Verwandtschaft des Quecksilbers zu Kalium, wirkt hiebei so kräftig, daſs das letztere abgeschieden wird, sogar in Säulen von 20 Paar Platten, die nur $1\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser haben. Das Quecksilber wird allmählig schwerflüssiger, und man entdeckt kleine, sich bildende metallische Krystalle, die cubisch zu sein scheinen, und welche eine chemische Verbindung von Quecksilber mit Kalium sind. Der positive Leiter muſs von Platin oder Gold sein, um vom Alkali nicht aufgelöst zu werden. Diese Methode hat jedoch das Unvortheilhafte, daſs das Radikal des Kalis nicht rein erhalten wird, sondern in einem Zustande von Amalgama, welches auſserdem, wenn es fest ist, eine sehr geringe Menge Kalium gegen das Quecksilber enthält.

Man erhält die gröſste Menge Kalium, ohne Einwirkung der Elektricität, wenn man Kalihydrat in starker Weiſsglühhitze mit Eisenfeilen zusammenschmilzt. Diese Methode ist von den französischen Chemikern Gay-Lussac und Thénard entdeckt. Die Operation geschieht in einem Flintenlaufe, welchen man in der Form eines S gebogen hat, oder noch besser, wie ein Z mit sehr stumpfen Winkeln, so daſs die Winkel so groſs wie $1\frac{1}{2}$ rechte Winkel sind. Der Flintenlauf wird inwendig rein gemacht, und vom Oxyd befreit; das Stück, das sich zwischen den beiden Winkeln befindet, wird mit feinen, zerriebenen Drehspähnen von reinem Eisen, oder mit spiralförmig gewundenen, $\frac{1}{2}$ Zoll langen Stücken abgeschnittenen Eisendraths gefüllt, und der Flintenlauf mit einem guten, feuerfesten Beschlage sorgfältig umgeben. Das Stück der oberen Krümmung ist 3 Zoll lang, und das untere ist so abgepaſst, daſs es ungefähr 2 Zoll aus dem Feuer-

heerd hervorragt. In das obere Ende legt man reines, von Kohlensäure befreites Kalihydrat, welches vorher in einem silbernen Tiegel bei Rothglühhitze ist geschmolzen worden. Die Oeffnung wird mit einer langen, heruntergebogenen gläsernen Röhre, welche in ein Gefäſs mit Quecksilber heruntergeht, luftdicht verschlossen. Der Flintenlauf wird dann in einen passenden Ofen oder in eine Esse so eingesetzt, daſs die Stücke bei der oberen und unteren Biegung eine Neigung von einigen Graden haben, und so daſs das Kali im oberen Ende bei Anfang der Operation kalt gehalten werden kann, wobei das untere Stück 2 Zoll aus dem Ofen hervorragt. Nachher wird vor diesem Ende eine tubulirte Vorlage von Glas oder ein Cylinder von Kupfer angekittet, welcher während der Operation durch Eis und Schnee kalt gehalten wird, und von welchem eine gläserne Röhre in Quecksilber oder in Baumöhl herunter geleitet wird. Nachdem dieses geschehen ist, macht man Feuer um den Flintenlauf, und die Hitze wird durch einen Blasebalg zum stärksten Weiſsglühen vermehrt. Man legt dann Feuer unter das obere Stück des Flintenlaufs, damit das Kali aufs weiſsglühende Eisen langsam herunterschmelzen kann, wobei dieses auf Kosten des Kalis oxydirt wird und einen groſsen Theil des Alkalis reducirt. Es bildet sich dabei eine groſse Menge eines trüben Wasserstoffgases, welches durch die Röhre entweicht und bisweilen so viele Dämpfe von Kalium enthält, daſs es sich in der Luft anzündet. Dieses Wasserstoffgas rührt vom Wasser des Kalihydrats her. Je langsamer das Kali aufs Eisen herunterflieſst, je vollständiger geschieht die Reduction. Man hat deſswegen die Veränderung am Apparat gemacht, daſs bei der oberen Biegung eine andere eiserne Röhre eingeschliffen ist, deren gegen den Flintenlauf gewandte Oeffnung ganz fein ist, damit, wenn auch das Kali sehr schnell schmelzen sollte, es doch langsam und nur tropfenweise herunter flieſse. Im unteren Ende des Flintenlaufs sammelt sich das Kalium, wovon ein groſser Theil sich in der Vorlage condensirt. Dieses letztere ist das reinste; das in dem Flintenlauf zurückbleibende enthält

gewöhnlich etwas Eisen. Weil der Flintenlauf durch das sich sammelnde und erstarrte Metall verstopft werden könnte, so muſs die Sicherheitsröhre bei der oberen Oeffnung des Flintenlaufs angebracht sein, wodurch man das Zerspringen des Flintenlaufs durch sich entwickelnde Gasarten, die keinen Ausweg finden können, nicht zu befürchten hat. Sobald die Gasentwickelung aufhört, ist die Operation beendigt; man muſs dann, wenn es möglich ist, auf einige Augenblicke die Hitze vermehren, um den letzten Antheil Kalium zu verjagen, der den Eisenspähnen hartnäckig anhängt. Ist der Beschlag nicht gut gewesen, und fällt dieser ab, so schmilzt der Flintenlauf, und die Operation miſslingt. — Nach der Abkühlung des Apparats wird das untere, aus dem Ofen hervorragende Stück des Flintenlaufs abgesägt, und das Kalium wird behutsam weggenommen. Man reinigt es durch Schmelzen in destillirtem Petroleum, in einer trockenen gläsernen Röhre, worin es durch einen passenden, reinen Stempel von Eisen, welcher mit der Röhre beinahe gleichen Diameter hat, zusammengepreſst wird. Zu $2\frac{1}{2}$ Theilen Eisenspähnen, nimmt man $1\frac{3}{4}$ Theile geschmolzenes Kali. Man erhält gewöhnlich eine reichere Ausbeute von Metall, wenn man sich weiter Flintenläufe bedient, als wenn schmälere angewandt werden.

Folgendes ist die Erklärung dieser Operation: Sobald das Kalihydrat aufs Eisen fällt, wird ein Theil des Kalis mit dem ganzen Wassergehalt zugleich zersetzt, und das entweichende flüchtige Kalium kann nicht mehr der zerlegenden Kraft des Eisens entgegenwirken. Das neugebildete Eisenoxydul verbindet sich mit dem anderen Theile des Kalis zu einem Körper, auf welchen das Eisen keine Wirkung mehr hat, und worin das Eisenoxydul die Stelle des entwichenen Wassers vertritt. Dadurch erhält man bei dieser Operation nicht so viel Kalium, als man Recht hätte, vom Metallgehalt des Kalis zu erwarten. Wenn das Kali zu diesem Versuche nicht so wasserfrei ist, als es werden kann, so wird die zur Sättigung des Kalis gehörige Menge Eisens auf Kosten des Was-

sers oxydirt, und es kann keine Reduction vor sich gehen.

Noch eine andere Methode ist vom Franzosen Curaudeau erfunden. Man legt in einen Pistolenlauf gewöhnliches basisches kohlensaures Kali, mit Kohlenpulver und ein wenig Oehl vermischt, oder das kohlenhaltige Alkali, welches beim Verbrennen von Weinstein erhalten wird, beschlägt den Pistolenlauf und erhitzt ihn in einer Schmiedeesse, bis sich keine blaue Flamme in der Oeffnung zeigt, wenn ein angezündetes Hölzchen dahin geführt wird. Man vermehrt dann die Hitze bis zum völligen Weiſsglühen. Man führt nun polirte Eisencylinder, welche beinahe den ganzen Pistolenlauf ausfüllen, in denselben bis zum Abstande von ein Paar Linien vom Alkali; diese werden nach einigen Augenblicken herausgezogen, und man findet darauf condensirtes Kalium. Es wird in ein Gefäſs mit destillirtem Petroleum behutsam hineingeschabt, worin es nachher zusammengeschmolzen wird. Das auf diese Art erhaltene Kalium ist an Quantität sehr geringe, und enthält Kohle; aber die Operation ist leichter zu bewerkstelligen als die vorhergehende. Die Kohle im Alkali reducirt zuerst die Kohlensäure zu Kohlenoxydgas, welches entweicht, und das rückständige der Kohle reducirt bei einer erhöhten Hitze das jetzt caustische Kali zu Kalium. Ist der Flintenlauf offen, so verbrennt dieses über der Masse zu Kali; aber wenn der kalte Eisencylinder eingeführt wird, werden die Dämpfe abgekühlt und auf diesem im metallischen Zustande condensirt, bis daſs er heiſs zu werden anfängt, in welchem Falle man ihn gegen einen anderen vertauschen muſs.

Kalium ähnelt, dem Ansehen nach, dem Quecksilber. Bei + 15° ist es halbflüssig, bei + 40° ist es mehr flüssig und bei + 55° völlig flieſsend, und mehrere kleine Kugeln gehen in eine zusammen. Bei + 10° ist es geschmeidig und hat den Glanz von polirtem Silber; beim Gefrierpunkt ist es spröde und hat einen krystallinischen Bruch. Bei einer Temperatur, die dem Rothglühen nahe kommt, wird es verflüchtigt und condensirt sich wieder

unverändert in Wasserstoffgas und Stickstoffgas. Sein eigenthümliches Gewicht, in seiner reinsten Form, ist bei $+ 15° = 0,865$.

In der Luft wird Kalium allmählig ohne Flamme oxydirt, und in Kali umgewandelt. Wird es in einer zu seiner Verflüchtigung hinreichenden Temperatur erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit äuſserst heftigem Feuer. Es wird auch vom elektrischen Funken angezündet. Es hat von allen bekannten Körpern die gröſste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Wir kennen drei Oxydations-Stufen des Kaliums.

1) Das Suboxyd wird gebildet, wenn Kalium mit nicht hinreichendem Zufluſs von Sauerstoff verbrennt, oder wenn Kalium und Kali, bei einer Temperatur, die nicht $+ 200°$ übersteigt, zusammengeschmolzen werden. Deshalb wird Glas, bei einer höheren Temperatur, von Kalium aufgelöst, und damit zu einem gemischten Oxydul von Kalium und Silicium verwandelt. Das Suboxyd ist grauroth, während es noch warm ist; aber es wird nach der Abkühlung grau. Bis zum Glühen in der Luft erhitzt, entzündet es sich und brennt; und mit Wasser angefeuchtet, wird es in Alkali verändert. Erhitzt man es in luftleeren Gefäſsen von Platin oder Eisen bis zum Weiſsglühen, so erhält man Kalium, welches verflüchtigt wird, und Kali, welches im Gefäſs zurückbleibt. Man hat Ursach zu vermuthen, daſs das Kalium im Oxydul die halbe Quantität des sich im Kali befindlichen Sauerstoffs aufnimmt.

2) Das Alkali, Kali, entsteht, wenn Kalium mit der nöthigen Quantität Sauerstoff in der Luft verbrennt, wobei es eine weiſse, solide Masse bildet, die wasserfreies Kali ist, welches, so viel wir bisher wissen, auf keine andere Art erhalten werden kann. Es schmilzt im Glühen. Es verbindet sich mit Wasser mit der äuſsersten Heftigkeit, und wenn sie in richtigen Verhältnissen mit einander zusammenkommen, geräth die Masse in Glühung. Wenn die Luft, worin Kalium oxydirt wird, feucht ist, oder wenn das Metall vom Wasser berührt wird, bildet sich

Kalihydrat. Wenn Kalium vom Wasser befeuchtet wird, entzündet es sich mit Heftigkeit; dieses geschieht ebenfalls, wenn es auf Eis gelegt wird. Legt man es auf Wasser, so wird es unaufhörlich unter einem zischenden Verbrennen umhergeführt, bis alles verzehrt ist.

3) Das Superoxyd wird nach Gay-Lussac und Thénard erhalten, wenn Kalium in Sauerstoffgas auf einem Stück geschmolzenen salzsauren Kali, oder auf einer Scheibe von Silber verbrannt wird. Man kann es nicht auf Platin verbrennen, weil dieses oxydirt wird, und nicht auf Glas, weil dieses dadurch zerlegt werden würde. Nach Davy wird das Superoxyd erhalten, wenn Kalium mit geschmolzenem Salpeter behandelt wird, obgleich man es nicht auf diese Weise so rein erhält; denn ein Ueberschufs von Kalium macht es kalihaltig, und Salpeter giebt einen Hinterhalt von Stickstoffoxyd. Das Kalium-Superoxyd ist gelb von Farbe; es schmilzt im Glühen, und erhält bei der Abkühlung eine schuppige, krystallinische Textur. Mit brennbaren Körpern gemischt und erhitzt, verpufft es mit gröfserer oder geringerer Heftigkeit. Vom Wasserstoffgas wird es nicht eher verändert, ehe sie zusammen erhitzt werden, dann wird das Gas ohne Feuererscheinung absorbirt, und viel Wasser gebildet. Schwefelichte Säure und Stickstoffoxydul, worin das Superoxyd erhitzt wird, werden in Säuren verwandelt und sättigen das Alkali. Ammoniakgas wird unter denselben Umständen zersetzt; es bildet sich Wasser und Stickgas. Mit Wasser übergossen, verjagt dieses den Sauerstoff aus dem Superoxyd; es entwickelt Sauerstoffgas, und das Kalihydrat wird in Wasser aufgelöst. Es bildet sich oft, wenn das Kalihydrat in einem offenen Silbertiegel geschmolzen wird, wobei der Sauerstoff in der Luft das Wasser verjagt; daher kommt es, dafs das Kalihydrat nach strengem Schmelzen oft mit starkem Aufbrausen in Wasser aufgelöst wird; das Entweichende ist dann Sauerstoffgas. Mit einem fetten Oehle übergossen, giebt das Superoxyd eine weifse, pflasterähnliche Masse. Kalium nimmt in diesem Superoxyd dreimal so viel Sauerstoff wie im Alkali auf.

Kalium hat zum Sauerstoff eine so wirksame Verwandtschaft, daſs es schwer aufbewahrt werden kann, ohne zersetzt zu werden. Es reducirt bei einer erhöhten Temperatur alle bekannten Körper, auſser das Superoxydul der Salzsäure, welches auch der Meinung, daſs dieses ein einfacher Körper sei, viele Unterstützung giebt. Die gewöhnliche Art, Kalium zu verwahren, ist, es in Flaschen mit destillirtem Petroleum einzulegen. Es dürfte vielleicht am besten sein, es in kleinen gläsernen Kugeln zu verwahren, die sich in einer feinen Spitze schlieſsen und welche auf die Art mit Wasserstoffgas angefüllt werden, daſs die Luft durch Hitze ausgejagt wird, damit die Kugel sich während des Abkühlens mit Wasserstoffgas anfüllen möchte, welches nachher wieder durch Hitze vertrieben wird, worauf man die offene Spitze geschmolzenes Kalium einsaugen läſst. Wenn die Kugel nichts mehr einsaugt, wird die Spitze zugeblasen. — Diese Kugeln haben den Vortheil, daſs keine Oxydation darin statt finden kann, welche immer, obgleich langsam, im Petroleum geschieht, und daſs man für jedes einzelne Experiment, welches gemacht werden soll, eine Kugel anwenden kann, ohne daſs die übrigen Quantitäten durch den Zutritt der atmosphärischen Luft leiden können, was nothwendig geschehen muſs, wenn man eine gröſsere Quantität in einem einzigen Gefäſse aufbewahrt. Die Verwahrung in Petroleum hat die Unbequemlichkeit, daſs es schwer hält, das Kalium vom Oehl zu befreien. Das Metall hält sich aber sehr gut darin. Ich habe Stücke, die seit 8 Jahren darin liegen. Das Oehl verdickt sich und macht mit dem Kali, welches vom Sauerstoff der Luft (wenn die Flasche von Zeit zu Zeit geöffnet wird) sich bildet, eine braune, seifenartige Masse, die das Metall umgiebt.

Kalium verdampft, ehe es zu kochen anfängt. Wenn es zum Kochen gekommen ist, sieht man die Gefäſse mit einer grünlichen Gasart angefüllt, wobei das Metall überdestillirt. Wird es in Wasserstoffgas erhitzt, so nimmt dieses an Volumen ab, das Gas erhält die Eigenschaft, sich in der Luft zu entzünden, so lange es noch warm

ist; aber nach der Abkühlung hat sich wieder Kalium condensirt, und das Gas entzündet sich nicht mehr. Das Kalium scheint also nicht mit dem Wasserstoffgas chemisch verbunden zu sein, wie verschiedene Chemiker zu glauben scheinen. Gay-Lussac und Thénard geben an, daſs Kalium, bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt, welche nicht bis zur Glühhitze gehen darf, Wasserstoffgas absorbirt und sich dann in eine graue, pulverförmige Masse verwandelt, welche, wenn sie mit Quecksilber vermischt wird, das Wasserstoffgas entweichen läſst, während das Kalium amalgamirt wird, und welche, in Wasser oxydirt, $\frac{1}{4}$ mehr Wasserstoffgas giebt als Kalium, das keinen Wasserstoff absorbirt hat. Sie entzündet sich sowohl in der Luft als in Sauerstoffgas, sogar bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft. Sementini behauptet, daſs das Wasserstoffgas, welches bei der Bereitung von Kalium erhalten wird, Kalium enthalten soll, auch nachdem sich das Metall nach einigen Stunden abgesetzt hat. Dieses Gas soll, wenn es verbrannt wird, ein alkalisches Wasser geben.

Schwefelkalium. Kalium verbindet sich sehr begierig mit dem Schwefel in mehreren bestimmten Verhältnissen. Das Schwefelkalium wurde ehemals *Hepar sulphuris* genannt, und man sah es als eine Verbindung von Kali mit Schwefel an. Das Schwefelkalium löst sich in allen Stufen von Schwefelung leicht in Wasser auf. Berthollet zeigte zuerst, daſs diese Auflösung schwefelsaures Kali enthält, und glaubte, daſs das geschmolzene, nach der damaligen Meinung geschwefelte Kali zum Theil durch Wasser zersetzt wird, indem sich ein Theil des Schwefels auf Kosten des Wassers oxydirt, wobei der Wasserstoff, mit einem anderen Antheil Schwefel, Schwefelwasserstoff bildet. Die Auflösung von Schwefelkali sollte folglich eine Mischung von schwefelsaurem Kali mit geschwefeltem Wasserstoffkali sein, d. h. mit einer Kaliverbindung, worin Schwefel und Schwefelwasserstoff zugleich das Kali sättigen. Diese Erklärung wurde nachher allgemein angenommen, bis Vauquelin im Jahre 1817

die Vermuthung äuſserte, daſs, bei der Bildung von Hepar, der Schwefel einen Theil des Kalis reducirt, um mit dessen Sauerstoff Schwefelsäure zu bilden, während sich das hergestellte Kalium mit dem übrigen Schwefel zu Schwefelkalium verbindet. Vauquelin stellte darüber interessante Versuche an, die aber nichts entschieden. Die Frage ist aber nachher für Vauquelin's Ansicht entschieden.

Das Schwefelkalium kann auf mehrere Arten hervorgebracht werden, und jede Methode kann eine eigene Schwefelungsstufe hervorbringen. — Wenn man Kalium mit Schwefel zusammenschmilzt, so entsteht eine groſse Hitze, und je nachdem diese intensiv geworden ist, hat man in der Verbindung weniger Schwefel, weil in dieser hohen Temperatur nur die niedrigste Schwefelungsstufe sich halten zu können scheint. — Das Kalium kann sich nach sehr vielen Verhältnissen mit dem Schwefel verbinden. Man kennt deren sieben. Da wir für so viele Schwefelungsstufen keine bestimmte Nomenclatur besitzen, muſs ich sie als erstes, zweites etc. Schwefelkalium von einander unterscheiden.

Erstes Schwefelkalium. Dieses wird erhalten, wenn *schwefelsaures* Kali in einer gläsernen oder porzellanenen Röhre, durch welche man Wasserstoffgas streichen läſst, gelinde geglüht wird. Es entbindet sich Wasser, das Salz wird erst roth, und flieſst dann zu einer schwärzlichen, undurchsichtigen Masse. Wenn kein Wasser mehr gebildet wird, ist sowohl die Säure als das Kali zerlegt, und das Schwefelkalium gebildet. Nach dem Erkalten hat es eine dunkle, zinnoberrothe Farbe, und ist krystallinisch im Bruche. Es ist nicht sehr brennbar. In der Flamme des Löthrohrs glüht es einen Augenblick lebhaft, bedeckt sich aber bald mit einer Haut von schwefelsaurem Kali, und hört auf zu brennen. Man sieht daraus, daſs die Selbstentzündlichkeit des Hombergischen Pyrophors nicht, wie man sonst geglaubt hat, dem Schwefelkalium zugeschrieben werden kann. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und zerflieſst zu einer gelblichen Flüssigkeit. In Wasser wird es ohne Farbe aufgelöst. Von den Säuren wird

es sowohl in fester, als in flüssiger Form zerlegt, indem Schwefelwasserstoffgas entbunden wird, ohne daſs Schwefel dabei überschüssig zurückbleibt. Das Kalium oxydirt sich auf Kosten des Wassers und der Säure, und der dabei frei gewordene Wasserstoff sättigt genau den Schwefel. Doch gewinnt man selten dieses Schwefelkalium von einer so vollkommenen Reinheit, daſs nicht einige Flocken Schwefel von den Säuren abgeschieden werden, weil bei seiner Bereitung ein Theil des Kalis sich mit dem Glase verbindet, wodurch der Schwefel der entsprechenden Säure sich auf einen anderen Theil des Schwefelkaliums wirft und es zu einer höheren Schwefelungsstufe bringt. — Die Auflösung dieses so zubereiteten Schwefelkaliums, enthält keine Spur von Schwefelsäure, und giebt bei der Bereitung so viel Wasser, als dem Sauerstoff der Säure sowohl als dem des Kalis entspricht, wodurch klar wird, daſs es kein geschwefeltes Kali ist, und daſs die bei der gewöhnlichen Bereitung der Hepar durch Zusammenschmelzen von Kali mit Schwefel gefundenen Schwefelsäure nicht durch die Einwirkung des Wassers hervorgebracht werden kann. Diese Schwefelungsstufe verbindet sich mit Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und dem gröſsten Theil der elektronegativen Schwefelmetalle. Ich werde davon unten ein Mehreres erwähnen.

Zweites Schwefelkalium wird erhalten, wenn man gesättigtes Hydrothionkali, in Alkohol aufgelöst, der Luft aussetzt, bis daſs die Flüssigkeit sich an der Oberfläche zu trüben anfängt, und dann die Auflösung im Vacuo zur Trockne abdampft. Es schmilzt leicht und ist nach dem Gestehen orangefarben, aber nicht krystallinisch. Diese Verbindung entsteht, indem der Wasserstoff der Hydrothionsäure sich auf Kosten der Luft oxydirt. Man nimmt eine geistige Auflösung, weil sie sich trübt, wenn der Schwefel sich zu säuren anfängt, was man in der wässerigen nicht bemerken kann. In diesem Schwefelkalium ist das Kalium mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als in dem vorhergehenden, und wenn es oxydirt wird, entsteht daraus saures schwefelsaures Kali.

Drittes Schwefelkalium wird erhalten, wenn 100 Theile gewöhnliches wasserfreies kohlensaures Kali mit 58,22 Theilen Schwefel, oder weniger, in einem gläsernen Gefäfse bei anfangender Rothglühhitze so lange geschmolzen werden, bis alles Kochen durch das Austreiben des kohlensauren Gases aufgehört hat und die Masse nun ruhig fliefst. Dabei verbindet sich $\frac{1}{10}$ des angewandten Schwefels mit dem Sauerstoff von $\frac{3}{4}$ des angewandten Kalis zu Schwefelsäure, welche genau hinlänglich ist, das rückständige $\frac{1}{4}$ des Kalis zu sättigen. Daher wird immer, wenn Hepar durch Schmelzen mit Kali auf trockenem Wege hervorgebracht wird, $\frac{3}{4}$ des angewandten Kalis in Schwefelkalium verwandelt. Diese Verbindung ist während des Schmelzens schwarz und undurchsichtig, wird aber während des Erkaltens leberfarbig und der gewöhnlichen Hepar vollkommen ähnlich. Setzt man dem kohlensauren Kali weniger als 58 Theile Schwefel zu, so wird ein Theil von jenem unzerlegt und mischt sich während des Schmelzens vollkommen mit dem Schwefelkalium, so dafs sich dieses sowohl mit kohlensaurem als mit schwefelsaurem Kali zusammenschmelzen läfst. Erhitzt man die Mischung von diesem Schwefelkalium mit kohlensaurem Kali bis zum Weifsglühen, so geräth sie wiederum ins Kochen; es entwickelt sich kohlensaures Gas und der Schwefel verbindet sich mit dem Kali, indem die vorhergehende niedrigere Schwefelungsstufe hervorgebracht wird. Dabei ist aber zu bemerken, dafs gleichzeitig das Glas vom Kali angegriffen wird, und wenn man den Versuch in metallenen Gefäfsen anstellen sollte, so würde sich das Metall auf Kosten des Schwefelkaliums mit Schwefel verbinden, wodurch das zweite Schwefelkalium auf diese Weise nie rein erhalten werden kann. — Das dritte Schwefelkalium wird auch erhalten, wenn Schwefelkohlenstoff in Dampfgestalt über glühendes kohlensaures Kali geleitet wird, wie ich unten zeigen werde. Im dritten Schwefelkalium ist das Kalium mit dreimal so viel Schwefel wie im ersten verbunden, und es ist mit dem Superoxyd des Kalium in der Zusammensetzung proportional.

Viertes Schwefelkalium. Dieses wird gewonnen, indem man über glühendes schwefelsaures Kali einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, so lange als noch etwas Wasser durch die gegenseitige Wirkung des Gases und des Salzes gebildet wird. Das Schwefelkalium wird nach dem Erkalten durchsichtig, von einer sehr angenehmen weinrothen Farbe. Es enthält $3\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel wie das erste. Während seiner Bildung wird immer Schwefel zugleich mit dem Wasser abgesetzt, was nach beendigter Zersetzung des Salzes aufhört. Es ist daher klar, daſs diese Verbindung eine bestimmte sein muſs, weil sonst aller Schwefel des zersetzten Gases sich wohl mit dem Kalium verbinden würde. Ob dieses Schwefelkalium aber eine selbstständige Schwefelungsstufe sei, oder eine Verbindung von zwei verschiedenen, z. B. vom ersten und fünften, in einem solchen Verhältniſs, daſs dieses 10mal so viel Schwefel als jenes enthält (wir werden auch dergleichen bei anderen Metallen kennen lernen), muſs ich ganz dahin gestellt sein lassen.

Fünftes Schwefelkalium. Dieses wird erhalten, indem man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über glühendes schwefelsaures Kali so lange leitet, bis kein kohlensaures Gas mehr dadurch gebildet wird. Es wird auch erhalten, wenn man kohlensaures Kali mit überschüssigem Schwefel zusammenschmilzt, und, nach Verjagen des Ueberschusses des letzteren, Schwefelwasserstoffgas über die noch glühende Hepar leitet, bis daſs alles damit gemischte schwefelsaure Kali vom Gase zerlegt worden ist. Dieses Schwefelkalium gleicht im Aeuſseren der gewöhnlichen Hepar, und enthält 4mal so viel Schwefel wie das erste.

Sechstes Schwefelkalium. Es wird erhalten wenn das fünfte, mit mehr Schwefel gemischt, in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas gelinde geglüht wird, so lange als noch etwas Schwefel davon abdestillirt. Es enthält $4\frac{1}{2}$ mal so viel Schwefel als das erste. Uebrigens gilt davon, was ich schon vom vierten gesagt habe, daſs es eine Verbindung von zwei Schwefelungsstufen sein kann.

Siebentes Schwefelkalium wird erhalten, indem man 100 Theile basisches kohlensaures Kali mit wenigstens 94 Theilen Schwefel zusammenschmilzt. Die Verbindung braucht nur die Hitze des schmelzenden Schwefels. Die Entbindung des kohlensauren Gases macht die geschmolzene Masse sehr geneigt, überzusteigen. War das kohlensaure Kali nicht vollkommen wasserfrei, so entbindet sich Schwefelwasserstoffgas mit dem kohlensauren Gase zugleich. Setzt man Schwefel in Ueberschuſs zu, so wird dieser nach beendigter Verbindung davon abdestillirt. Man erhält, wie zuvor gesagt, $\frac{1}{4}$ vom Kali in schwefelsaures Kali verwandelt, und $\frac{3}{4}$ davon bilden ein Schwefelkalium, worin das Metall mit 5 mal so viel Schwefel wie im ersten verbunden ist. Dieses stellt das gewöhnliche *Hepar sulphuris* dar. 100 Theile reines basisches kohlensaures Kali geben $162\frac{1}{2}$ Theile Hepar, wovon 31,5 Theile schwefelsaures Kali und 131 Theile Schwefelkalium im Maximum sind. Will man dieses Schwefelkalium frei von Schwefelsäure bekommen, so braucht man nur irgend eine von den niedrigeren, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff erhaltenen, Schwefelungsstufen noch einmal mit überschüssigem Schwefel in Destillirgefäſsen zu schmelzen, bis daſs der Ueberschuſs von Schwefel fort ist. — Durch Schmelzung läſst sich dieses Schwefelkalium nicht mit mehr Schwefel verbinden; denn wenn man beide zusammenschmilzt und nachher ruhig stehen läſst, so scheiden sie sich, und der Schwefel sammelt sich oben in einer scharf abgesonderten Schicht an. Dieses Schwefelkalium hat eine dunkle Leberfarbe, daher der Name *Hepar*, der Leber bedeutet. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und riecht dabei schwach nach Schwefelwasserstoff, was von der Einwirkung des kohlensauren Gases herrührt. In nicht vollkommen verstopften Gläsern aufbewahrt, wird es nach und nach auf der Oberfläche weiſs gefärbt, indem es durch Oxydirung, wie ich unten zeigen werde, zerlegt wird. Säuren entbinden daraus Schwefelwasserstoff und scheiden einen weiſsen Schwefel (*sulphur praecipitatum*) davon ab. Wird eine Auflösung von diesem Schwefel-

kalium in eine nicht allzu sehr concentrirte Salzsäure nach und nach gegossen, so scheidet sich der öhlähnliche, im Maximum geschwefelte Wasserstoff, dessen ich schon im ersten Theil gedacht habe, ab. Alle Metalle, welche man mit diesem Schwefelkalium bei einer hinlänglich hohen Temperatur erhitzt, entziehen ihm seinen Ueberschuſs von Schwefel, werden geschwefelt und verbinden sich mit dem ersten Schwefelkalium. Das Schwefelkalium im Maximum wird als Arzeneimittel angewandt.

Wir haben also hier nicht weniger als 7 Schwefelungsstufen des Kaliums kennen gelernt, in welchen der Schwefel sich wie 1, 2, 3, $3\frac{1}{2}$, 4, $4\frac{1}{2}$ und 5, oder wie 2, 4, 6, 7, 8, 9 und 10 verhält. Ob die, welche 3 und 5 entsprechen, existiren oder nicht, ist noch unbekannt.

Wenn das Schwefelkalium in Wasser aufgelöst wird, kann es sich entweder ganz unverändert auflösen, oder das Kalium wird auf Kosten des Wassers in Kali verwandelt, indem der Wasserstoff sich mit dem Schwefel verbindet, und auf diese Weise sich in Verbindung mit dem Kali erhält. Ich habe schon bei den Wasserstoffsäuren im ersten Theil angeführt, daſs unsere Erfahrung nicht entscheidet, welche von diesen beiden Ansichten die wahre ist. Wir haben aber der ersteren, nach welcher die Wasserstoffsäuren durch Basen zersetzt werden und folglich das Schwefelkalium sich unzersetzt im Wasser auflöst, den Vorzug gegeben, und dieser Vorzug scheint bestimmt hier deutlicher als bei irgend einer anderen wasserstoffsauren Verbindung; denn im entgegengesetzten Fall müſsten wir wohl annehmen, daſs es eben so viele Schwefelwasserstoffsäuren giebt, wie das Kalium Schwefelungsstufen hat, und jedes elektronagative Schwefelmetall, das mit dem ersten Schwefelkalium eine in Wasser auflösliche Verbindung darstellt, sollte dabei auch eigene Wasserstoffsäuren bilden, die aus einem elektronegativen Metall, Schwefel und Wasserstoff, zusammengesetzt wären. Alle dergleichen verwickelte Erklärungen vermeiden wir, wenn wir die Auflöslichkeit der verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums in Wasser ohne alle Veränderung

annehmen; und diese Auflöslichkeit in einer oxydirten Flüssigkeit hat gar nichts gegen sich, da wir aus dem Vorhergehenden wissen, daſs das Schwefelkalium sowohl mit schwefelsaurem als mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen werden kann. Ja, wir finden bei den Löthrohrversuchen, daſs sehr kleine Mengen von Schwefelkalium, oder von Schwefelnatrium, mit gewöhnlichem Glase zusammengeschmolzen werden können und dem Glase ihre Farbe ertheilen.

Das Schwefelkalium kann auch durch Einwirkung von Kalihydrat, und durch Schmelzen oder Kochen mit Schwefel, hervorgebracht werden. Im ersten Fall, wenn man krystallisirtes Kalihydrat bei gelinder Hitze mit einer Menge Schwefel schmelzt, die zu seiner Sättigung nicht hinreicht, wird der Schwefel mit Gasentbindung aufgelöst. Das Aufbrausen wird nur durch entweichende Wasserdämpfe verursacht. Es scheidet sich eine Menge eines weiſsen Salzes ab, welches auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse schwimmt. Die geschmolzene Masse ist gelblich, wird aber während des Erstarrens mehr oder weniger roth, je nachdem der Ueberschuſs von Kali gröſser oder geringer ist. Diese Farbe zeigt, daſs hier das erste Schwefelkalium gebildet worden ist, und daſs der Schwefel das Kali, aber nicht das Wasser zersetzt hat; denn wäre hier ein schwefelwasserstoffsaures Kali entstanden, so wäre die geschmolzene Masse farbenlos. Das auf der Oberfläche der geschmolzenen Mischung schwimmende Salz ist unterschwefelichtsaures Kali. Es ist durch Versuche ausgemittelt, daſs ein schwefelichtsaures Salz bei der Bildung von Schwefelkalium nie entsteht.

Wenn man Schwefel mit einer caustischen Kalilauge kocht, so wird der Schwefel aufgelöst, die Flüssigkeit wird gelb und enthält nun eine Mischung von unterschwefelichtsaurem Kali mit Schwefelkalium. Auch die geringste Menge von Schwefel färbt die Auflösung; es scheint also, als ob bei der Auflösung des Schwefels in einer Kalilauge mit überschüssigem Kali, nicht das erste Schwefelkalium gebildet würde, sondern eine höhere Schwefelungsstufe,

aber welche, hat man durch Versuche nicht bestimmen können. Kocht man die Lauge mit mehr Schwefel, als sie aufzulösen im Stande ist, so bekommt man Schwefelkalium im Maximum (das siebente); $\frac{3}{4}$ des Kalis sind in Schwefelkalium verwandelt, und $\frac{1}{4}$ davon hat sich mit einer Menge unterschwefelichter Säure verbunden, die 3mal so viel Sauerstoff enthält als das Kali. Wird eine kochende, concentrirte Auflösung von diesem Schwefelkalinm in ein flaches Gefäſs ausgegossen, so trübt sie sich stark und setzt Schwefel ab, nicht weil sie abgekühlt wird, sondern durch Einfluſs der Luft, die einen Theil des Kaliums in unterschwefelichtsaures Kali verwandelt, wodurch der damit verbundene Schwefel abgeschieden wird. Wird die Auflösung in dem verschlossenen Gefäſse, worin sie gemacht worden ist, abgekühlt, so erhält sie sich unverändert. Ob sie durch Abdampfung, beim Ausschluſs der Luft, zur Krystallisation gebracht werden kann, scheint nicht untersucht zu sein.

Das Schwefelkalium im Maximum, ist im Alkohol auflöslich. Die Auflösung kann durch Kochen mehr Schwefel auflösen; es ist aber nicht bestimmt, ob zufolge der Bildung einer noch höheren Schwefelungsstufe, oder nur durch das Auflösungsvermögen des Alkohols. Die gesättigte Auflösung mit Wasser gemischt, trübt sich und läſst Schwefel fallen.

Wenn eine Auflösung von Schwefelkalium in Wasser der Luft ausgesetzt wird, so oxydiren sich gleichzeitig das Kalium und der Schwefel zu unterschwefelichtsaurem Kali, in welchem Säure und Basis gleiche Menge Sauerstoff enthalten. Die erste Schwefelungsstufe erhält sich dabei ungetrübt, aber alle die anderen lassen den überschüssigen Schwefel fallen. So lange die Auflösung noch eine gelbe Farbe hat, bildet sich nur unterschwefelichtsaures Kali; in dem Augenblick aber, wo der Schwefel ausgefällt ist, oxydirt sich das unterschwefelichtsaure Kali zu schwefelichtsaurem, und dieses wiederum zu schwefelsaurem Kali, wobei die Flüssigkeit sich immer neutral erhält, weil in allen diesen drei neutralen Salzen das relative Verhältniſs

des

des Schwefels zum Kalium unveränderlich ist. — Eine Auflösung von Schwefelkalium in Alkohol, in einer lose bedeckten Flasche hingestellt, setzt an der Oberfläche der Flüssigkeit unterschweflichtsaures Kali in weiſsen Krystallen ab, bis daſs endlich der Alkohol mit dem abgeschiedenen Schwefel so angeschwängert ist, daſs er nichts mehr davon aufzulösen vermag, in welchem Falle dann Schwefel und Salz zusammen krystallisiren. Hat man das zweite oder dritte Schwefelkalium in recht starkem Alkohol aufgelöst, so bekommt man viel krystallisirtes Salz, ehe noch der Schwefel anfängt abgeschieden zu werden.

Verbindungen des ersten Schwefelkaliums mit geschwefelten elektronegativen Körpern. Ich habe schon vorher angeführt, daſs die ersten Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle sich mit den geschwefelten elektronegativen Stoffen verbinden, indem jene sich gegen diese wie oxydirte Basen gegen Sauerstoffsäuren verhalten. Das Schwefelkalium übertrifft alle andere elektropositive Schwefelmetalle, sowohl in Verwandtschaft als in der gröſseren Zahl von in Wasser auflöslichen Verbindungen, die es hervorbringt. Es giebt folgende Methoden, diese Verbindungen hervorzubringen: *a)* Das erste Schwefelkalium wird in Wasser aufgelöst und mit dem elektronegativen Schwefelmetall digerirt, welches gewöhnlich in sehr kurzer Zeit aufgelöst wird. *b)* Die Verbindung des ersten Schwefelkaliums mit Schwefelwasserstoff (das sogenannte Hydrothionkali), wovon unten die Rede sein soll, wird mit dem Schwefelmetall in Berührung gebracht. Schwefelwasserstoffgas wird zuweilen mit der gröſsten Heftigkeit entbunden, und das elektronegative Schwefelmetall nimmt die Stelle des Schwefelwasserstoffs ein. *c)* Auflösung des elektronegativen Schwefelmetalls in kaustischer Kalilauge, wobei sich das elektropositive Radikal auf Kosten eines Theiles des Kali's oxydirt, indem das hergestellte Kalium sich mit dem Schwefel verbindet und das so dargestellte Schwefelkalium sich mit einer unzersetzten Quantität des elektronegativen Schwefelmetalls verbindet. So z. B. wenn Schwefelzinn im Maximum von

kaustischem Kali aufgelöst wird, so oxydirt sich das Zinn auf Kosten eines Theiles des Kali's, mit welchem es seinen Schwefel gegen Sauerstoff vertauscht. Das Zinnoxyd verbindet sich mit dem Kali, und das Schwefelkalium sättigt sich mit dem überschüssig zugesetzten Schwefelzinn. In allen diesen Fällen ist es nur das Radikal des Schwefelmetalls, und nicht der Schwefel, der das Kali reducirt und sich mit dessen Sauerstoff verbindet. *d)* Wenn ein Hydrothionalkali mit einer Metallsäure oder einem elektronegativen Metalloxyde in Berührung kommt. Der Schwefelwasserstoff verwandelt dann das Metalloxyd in Schwefelmetall, welches sich mit dem vom Schwefelwasserstoff getrennten Schwefelkalium verbindet. Da aber bei dieser Gelegenheit der Schwefelwasserstoff weniger Schwefelmetall, in den meisten Fällen, zu bilden vermag, als zur Sättigung des Schwefelkaliums erforderlich ist, so wird zugleich ein Theil des letzteren vom Metalloxyde zersetzt, wodurch Alkali in der Flüssigkeit frei wird. Dieses bemerkt man aber selten, weil das freie Alkali von dem elektronegativen Metalloxyde gesättigt wird, wenn dieses in Ueberschuſs gegenwärtig ist. Bei Hydrothionammoniak und Arseniksäure oder nassem Zinnoxyd, ist es aber sehr leicht zu bemerken, weil das freie Ammoniak von diesen Oxyden nur sehr wenig aufzunehmen im Stande ist. Man bedient sich dessen in der analytischen Chemie sehr oft, um elektronegative Metalloxyde von elektropositiven zu scheiden, indem das Hydrothionalkali jene auflöset, und diese in Form von Schwefelmetallen unaufgelöst zurückläſst. *e)* Schmelzung des elektronegativen Schwefelmetalls mit wasserfreiem kohlensauren Kali. Das elektronegative Metall vertauscht seinen Schwefel mit dem Sauerstoff von einem Theile des Kali's, und das so entstandene Schwefelkalium verbindet sich mit dem Ueberschusse des elektronegativen Schwefelmetalls; die Kohlensäure entweicht in Gasform. Die geschmolzene Masse ist ein Gemenge der beiden salzähnlichen Verbindungen, sowohl des oxydirten Kaliums mit dem oxydirten Metalle, als des geschwefelten Kaliums mit dem geschwefelten Metall.

Man löst das Gemenge nachher in Wasser auf. — Die Verbindungen des Schwefelkaliums mit den elektronegativen Schwefelmetallen sind nur wenig untersucht; ich werde jedoch die bis jetzt bekannten, jede bei ihrem Metall, beschreiben. Hier will ich nur die Verbindungen des Schwefelkaliums mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelkohlenstoff beschreiben.

Schwefelkalium mit Schwefelwasserstoff. Diese Verbindung wurde ehemals Hydrothionkali, hydrothionsaures Kali und schwefelwasserstoffsaures Kali genannt. Sie kann sowohl auf dem trockenen als auf dem nassen Wege bereitet werden. Auf dem trockenen Wege wird sie erhalten, wenn metallisches Kalium in überschüssigem Schwefelwasserstoffgas erhitzt wird. Das Metall verbrennt, nach Gay-Lussacs und Thénards Versuchen, mit einem lebhaften Feuer; ein Theil des Schwefelwasserstoffgases wird zerlegt und dessen Wasserstoff in Freiheit gesetzt, indem ein anderer Theil unzerlegt mit dem Schwefelkalium verbunden wird. Auf eine noch wohlfeilere Art wird es folgendermaſsen bereitet. Wasserfreies basisches kohlensaures Kali wird in eine tubulirte Retorte gelegt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Retorte geleitet. Wenn die atmosphärische Luft vom Schwefelwasserstoffgase herausgetrieben ist, erhitzt man die Retorte, bis das Salz zu glühen anfängt. Es wird vom durchströmenden Gas zersetzt, die Masse wird schwarz und kommt ins Kochen, welches so lange fortfährt, als noch ein Theil kohlensaures Kali unzersetzt ist. Man fährt so lange fort, die Masse im Schwefelwasserstoffgase zu erhitzen, als noch etwas Wasser dem entweichenden Gase folgt, oder so lange als das Kochen anhält. Man läſst dann das Gas fortwährend durchströmen, bis daſs der Apparat kalt geworden ist. Die erhaltene Verbindung, die im geschmolzenen Zustande schwarz erschien, wird nach dem Erkalten weiſs oder schwach gelblich (welches letztere eine Folge der Einwirkung der Luft ist), krystallinisch und einem Salze ganz ähnlich. Sie enthält aber keinen Sauerstoff, sondern besteht aus Schwefelkalium mit

Schwefelwasserstoff in einem solchen Verhältnifs verbunden, dafs beide gleich viel Schwefel enthalten.

Auf nassem Wege bereitet man diese Verbindung folgendermafsen. In eine tubulirte Retorte giefst man eine Auflösung von reinem, kohlensäurefreiem Kalihydrat. Die atmosphärische Luft der Retorte wird erst mit einem Strom von Wasserstoffgas verjagt, und dann wird Schwefelwasserstoffgas so lange in die Flüssigkeit hineingeleitet, als noch etwas davon absorbirt wird. Nun vertauscht man wieder das Schwefelwasserstoffgas mit reinem Wasserstoffgas und dampft, während des Durchströmens des Wasserstoffgases, sowohl das überschüssige Wasserstoffgas als das Wasser ab, bis dafs die rückständige Auflösung die Consistenz eines Syrups erhalten hat. Man verschliefst die mit Wasserstoffgas angefüllte Retorte, und läfst sie langsam erkalten. War die Luft vollkommen ausgeschlossen, so ist die Flüssigkeit ganz ungefärbt; hat die Luft aber Zugang gehabt, so enthält sie eine kleine Menge des zweiten Schwefelkaliums, wodurch sie blafsgelb erscheint. Die reine Verbindung schiefst in grofsen, ungefärbten, 4 oder 6 seitigen Prismen mit 4 oder 6 seitiger Zuspitzung an. Sie hat einen scharfen, alkalischen, bittern Geschmack; wird in der Luft feucht und in eine syrupsdicke Flüssigkeit verwandelt, von welcher die meisten Körper grün gefärbt werden, doch verschwindet diese Farbe nach einer Weile wieder. Sie löst sich leicht in Alkohol. Säuren und pulverförmige elektronegative Schwefelmetalle treiben das Schwefelwasserstoffgas mit Brausen davon aus. Auch gepulverter Schwefel treibt nach und nach aus einer concentrirten Auflösung den Schwefelwasserstoff weg, und das Schwefelkalium wird im Maximum geschwefelt. Nach Thénards Versuchen treibt in der Wärme der Schwefel den Schwefelwasserstoff in Gasform aus; aber umgekehrt, wird in einer verdünnten, kalten Auflösung des Schwefelkaliums im Maximum, der Schwefel wenigstens zum Theil niedergeschlagen, wenn ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet wird. — Schliefslich mufs ich bemerken, dafs diejenigen, welche eine Verbindung des un-

zerlegten Kali's mit Schwefelwasserstoff vorzugsweise annehmen, auch zwei hydrothionsaure Salze annehmen müssen; ein neutrales, welches erhalten wird, indem das erste Schwefelkalium in Wasser aufgelöst wird, wodurch dessen Schwefel, durch die Oxydation des Kaliums, zu Schwefelwasserstoff verwandelt wird. Diese Verbindung muſs dann für neutral gelten, indem die hier beschriebene, aus welcher Säuren noch einmal so viel Schwefelwasserstoff entbinden, als sauer angesehen werden muſs.

Schwefelkalium und Schwefelkohlenstoff. Diese Verbindung wird nur auf dem nassen Wege erhalten, indem das erste Schwefelkalium in Wasser aufgelöst und mit Schwefelkohlenstoff digerirt wird. Der Schwefelkohlenstoff löst sich auf, und die Flüssigkeit färbt sich nach und nach dunkelgelb. Die Auflösung zersetzt sich sehr geschwind in der Luft; es wird kohlensaures Kali, und im Maximum geschwefeltes Kalium gebildet. Wird Schwefelkohlenstoff mit kaustischem Kali in verschlossenen Gefäſsen lange digerirt, so erhält man die nämliche Verbindung. Ein Theil des Kohlenstoffs reducirt Kali, es wird kohlensaures Kali und Schwefelkalium gebildet, und dieses löst den Schwefelkohlenstoff auf. Die Auflösung hat eine dunklere Farbe als das Schwefelkalium, und Säuren schlagen daraus ein weiches Magma nieder, das nach Schwefelkohlenstoff riecht. Versucht man Schwefelkohlenstoff in Dampfgestalt über glühendes kohlensaures Kali zu leiten, so wird es zersetzt, und man erhält das dritte Schwefelkalium mit Kohle vermischt. Das Schwefelkalium löst sich in Wasser auf, und die ausgeschiedene Kohle kann durch Filtriren abgeschieden werden.

Legirungen von Kalium mit anderen Metallen können am leichtesten erhalten werden, wenn saures weinsteinsaures Kali mit dem fein vertheilten Metall genau gemischt und in einem unvollkommen verkitteten Tiegel eine oder ein Paar Stunden einer strengen Hitze, von einem Blasebalge unterstützt, ausgesetzt wird. Je mehr das Metall geneigt ist, eine Säure werden zu wollen, desto besser gelingt der Versuch, und die Verbin-

dung ist mehr feuerfest, als ein jedes der Metalle für sich. Diese Operation gelingt am besten mit Antimonium, darnach mit Zinn, Wismuth und Blei. Tellursaures Kali mit Kohle allein behandelt, giebt Tellurkalium. Die meisten Metalle können mit Kalium direct zusammengeschmolzen werden, und diese Legirungen von Kalium und Metallen werden in Wasser zersetzt, Kalium wird in Kali verwandelt, und das Metall bleibt schwammig zurück. Mit Quecksilber giebt Kalium ein krystallisirendes Amalgama, welches $1\frac{1}{2}$ Theile Kalium enthält. Wird 1 Theil Kalium mit 2 Theilen Quecksilber dem Volumen nach, d. i. 1 Theil mit 44 Theilen dem Gewicht nach, vermischt; so geschieht die Verbindung mit starker Entwickelung von Hitze, und das kalt gewordene Amalgama ist hart und hat das Ansehen von Silber. Wenn die Quantität des Quecksilbers mehr als 100 Theile gegen 1 Theil Kalium beträgt, ist das Amalgama flüssig; aber es kann durch Destillation in Wasserstoffgas concentrirt werden. Die Quecksilberverbindung bekleidet sich in trockener Luft mit einer graubraunen, geborstenen Rinde, welche aus Kaliumsuboxyd und Quecksilberoxydul besteht. Wird sie mit Wasser angefeuchtet, so wird dieses mit Heftigkeit zersetzt; es bilden sich Kali und rothes Quecksilberoxyd, wenn das Amalgama viel Kalium enthielt, sonst giebt es nur Quecksilberoxydûl. Wenn ein Amalgama von Kalium in Wasser geworfen wird, so bildet sich Kali mit Entwickelung von Wasserstoffgas, und das Quecksilber bleibt rein zurück. Das Wasserstoffgas ist dabei geruchlos; aber wird eine Säure oder Salmiak zugesetzt, so erhält es einen ähnlichen Geruch, als wenn Zink in Säuren aufgelöst wird. Das Amalgama von Kalium löst alle Metalle auf, sogar Eisen und Platina, welche sonst vom Quecksilber wenig oder gar nicht angegriffen werden.

2. Natrium *(Sodium)*.

Die Methoden, nach welchen Natrium aus Natron bereitet wird, sind denen der Darstellung von Kalium aus Kali vollkommen gleich. Es wird jedoch weniger leicht

durch Zersetzung im Flintenlauf erhalten, weil es weniger flüchtig ist; diese Methode ist dennoch auch hier die vortheilhafteste, und Thénard hat gefunden, dafs, wenn das Natronhydrat vor dem Versuche mit einigen wenigen Theilen Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, die Zerlegung weit leichter vor sich geht. Man zieht das Kalium daraus, dadurch, dafs das Metall in einem offenen Gefäfse mit rectificirtem Terpenthin öloder Petroleum übergossen wird, welches das Kalium in wenigen Tagen auflöst, und das Natrium im geschmeidigen Zustande allein zurückläfst.

Das Natrium ist weifs, und dem Silber ähnlich. Es ist weicher und geschmeidiger, als die übrigen gewöhnlichen Metalle. Es läfst sich mit der gröfsten Leichtigkeit zu dünnen Blättern auspressen, und behält seine Geschmeidigkeit sogar beim Gefrierpunkt. Davy fand sein eigenthümliches Gewicht = 0,9348. Thénard und Gay-Lussac geben es bei + 15° zu 0,972 an. Es erweicht bei + 50°, und ist bei + 90° vollkommen flüssig; aber es wird nicht bei der Hitze verflüchtigt, die gewöhnlich zum Schmelzen des Glases erforderlich ist.

Es wird in der Luft langsam oxydirt, und überzieht sich mit einer Rinde von Natron. Die Oxydation wird zwar durch Wärme vermehrt; aber das Metall entzündet sich erst, wenn es der Glühung nahe kommt. Während der Verbrennung wirft es brennende Funken umher. Auf Wasser wird es mit Heftigkeit zu Natron oxydirt, aber ohne sich zu entzünden; doch wirft es bisweilen glühende Funken aus. Wird es mit ganz wenig Wasser angefeuchtet, so erhitzt es sich leicht zur Entzündung. Natrium hat zum Sauerstoff weniger Verwandtschaft als Kalium, aber es zersetzt die meisten anderen oxydirten Körper. Es hat, so wie Kalium, drei bekannte Oxydationsstufen.

1) Das Suboxyd wird auf dieselbe Weise wie das von Kalium erhalten, und es ist ihm, seinem Ansehen und seinen Charakteren nach, vollkommen ähnlich. Wahrscheinlich enthält es blofs die Hälfte so viel Sauerstoff, wie das Alkali.

2) Das Alkali wird gebildet, wenn das Metall bei einer nicht sehr hohen Temperatur der Einwirkung des trockenen Sauerstoffgases ausgesetzt wird. Um das Metall völlig zu oxydiren, muſs es vorher zu einer dünnen Scheibe ausgebreitet sein. Wasserfreies Natron verhält sich übrigens wie wasserfreies Kali.

3) Das Superoxyd erhält man, wenn Natrium auf einer Scheibe von Silber oder geschmolzenem salzsauren Natron bis zum Glühen in Sauerstoffgas erhitzt wird; aber es wird nicht durch Schmelzen mit salpetersaurem Natron gebildet. Es hat eine schmutzig-grüngelbe Farbe, und schmilzt nicht so leicht, wie das Kaliumsuperoxyd, mit welchem es übrigens gleiche Verhältnisse theilt. Natrium ist darin mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff wie im Alkali verbunden.

Zum Schwefel, zum Phosphor und zu den Metallen, verhält sich Natrium eben so wie das Kalium. Es wird in gröſserer Quantität als jenes vom Quecksilber aufgenommen. In Verbindung mit Kalium ist es flüchtiger als für sich allein. Diese Verbindung schmilzt leichter als Natrium. 1 Theil Kalium mit 3 bis 10 Theilen Natrium, ist bei 0° flüssig, aber mit Eis abgekühlt, krystallisirt es und wird spröde. Im Allgemeinen ist diese Legirung in allen Proportionen spröde, silberweiſs und krystallinisch. Die Verbindung von 10 Theilen Kalium mit 1 Theil Natrium, schwimmt auf rectificirter Naphtha. Bei der Bereitung von Natrium beobachtet man den Zeitpunkt, da das in Terpenthinöl gelegte Metallgemenge geschmeidig wird, und schlieſst es sogleich in verschlossenen Gefäſsen unter Naphtha ein, weil dann der ganze Gehalt von Kalium oxydirt ist.

3. Lithium.

Dieses Metall wird durch die reducirende Kraft der elektrischen Säule aus kaustischem Lithion erhalten, und es soll, nach Davy's Versuchen, den vorhergehenden ähnlich sein. Es läſst sich nur langsam mit Quecksilber zum Amalgama bringen, wenn dieses als negativer Leiter ange-

wandt wird; und es ist noch nicht versucht, ob es auf die nämliche Weise wie Kalium und Natrium, durch Reduction mit Eisen, erhalten werden kann. Wie es sich zu Schwefel und Phosphor verhält, ist nicht untersucht worden.

4. Ammonium.

Nachdem Davy die feuerfesten Alkalien reducirt hatte, wobei er fand, daſs sie Sauerstoff enthielten, versuchte er auch, diesen Bestandtheil im Ammoniak zu entdecken. Er glaubte auch wirklich gefunden zu haben, daſs, wenn flüchtiges Alkali auf gewöhnliche Art durch elektrische Schläge zersetzt werde, es eine Quantität Sauerstoff abgäbe, die er gegen 10 Theile vom Gewicht des Ammoniaks schätzte. Aber durch die genauesten Versuche haben Henry und A. Berthollet bewiesen, daſs wasserfreies Ammoniakgas bei dieser Gelegenheit nur Wasserstoffgas und Stickstoffgas geben, und daſs das Gewicht dieser Gase demjenigen des zersetzten Ammoniakgases völlig entspricht.

Bei den Versuchen, die ich gleich nach der Entdeckung der Zersetzung der feuerfesten Alkalien, in der Gesellschaft des Herrn von Pontin, zur Reduction der feuerfesten Alkalien anstellte, hatten wir eine zu schwache Säule, als daſs diese auf geschmolzenes und angefeuchtetes Kali hätte wirken können; wir wandten also Quecksilber als negativen Leiter an, wobei die Zersetzung leicht vor sich ging. Wir versuchten dann diese Methode auch fürs Ammoniak anzuwenden, dessen Zusammensetzung uns mit derjenigen der feuerfesten Alkalien gleichartig zu sein schien, und wir fanden unsere Vermuthung, daſs sich hier ebenfalls ein metallischer Körper im Quecksilber absetzen würde, gegründet. Das Ammoniak wurde dabei weit leichter als Kali und Natron zersetzt. Mit den unsrigen gleichartige Versuche wurden in anderen Ländern zu derselben Zeit von Seebeck, Tromsdorff u. m. a. angestellt.

Man legt ein wenig Quecksilber auf den Boden einer offenen gläsernen Schale, und führt darin einen Drath von

Eisen oder Platin vom negativen Pol der Säule; auf dieses Quecksilber wird concentrirtes, ätzendes Ammoniak gegossen, worin ein mit dem positiven Pol verbundener Platindrath so eingesetzt wird, daſs er eine Linie vom Quecksilber absteht. Im ersten Augenblick giebt bloſs der +drath Gas, aber bald fangen Gasblasen an, sich auch vom Quecksilber zu entwickeln; dieses schwillt auf, wird allmählig dick wie Butter, erhält eine silberweiſse Farbe, und wird zu einem 5 bis 6 mal gröſseren Volumen erweitert. Dieses jetzt nicht mehr flüssige Amalgama verwandelt sich beim Herausnehmen schnell, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in Ammoniak, wobei das Quecksilber sein ursprüngliches Volumen wieder einnimmt. Diese Erscheinung scheint auf analoge Weise erklärt werden zu müssen, wie die unter gleichen Umständen statt habende Zersetzung der feuerfesten Alkalien, und es muſs also ein metallischer Körper mit dem Quecksilber verbunden sein. Dieses Metall nennen wir Ammonium.

Wenn man ein Stück Salmiak nimmt, ein Loch darin ausgräbt, dieses Loch mit ein wenig Wasser anfeuchtet und eine Kugel von Quecksilber hineinlegt, die mit einem Drathe von Platin mit dem negativen Pol der Säule verbunden wird, während daſs man vom entgegengesetzten Pol einen Platindrath in den feuchten Salmiak hineinführt, und diesen dem Quecksilber so nahe bringt wie es nur möglich ist, ohne es zu berühren, so schwillt die Quecksilberkugel dermaſsen, daſs sie allmählig die ganze Grube füllt und endlich hoch darüber hervorragt, und man kann auf diese Art dieses Amalgama in groſser Quantität trocken erhalten.

Versucht man, das Ammoniak ohne Hülfe des Quecksilbers zu zerlegen, so erhält man nur Wasserstoffgas und Stickstoffgas; aber wenn der negative Drath an der Spitze durch eine dünne Quecksilberhaut amalgamirt ist, so setzt sich in diesem Quecksilber Ammonium ab, wächst zu einer dunkelen, bleifarbigen, krystallinischen Verästelung aus, derjenigen, die sich bei der Reduction von Bleisalzen bildet, ähnlich, und nimmt an Volumen zu, bis daſs es eine

solche Leichtigkeit erhält, daſs es sich vom Drathe losreiſst und an die Oberfläche sich erhebt, wo es unter Gasentwickelung bald in Ammoniak verwandelt wird und eine kleine Quecksilberperle zurückläſst, die oft nicht $\frac{1}{200}$ des scheinbaren Volumens des Amalgama hat.

Auch ohne die Mitwirkung der Elektricität wird das Ammoniak vom Kaliumamalgama reducirt, wenn dieses entweder mit Pulver eines wasserhaltigen Ammoniaksalzes gemischt und erwärmt, oder wenn es in Auflösungen davon, oder in kaustisches Ammoniak gelegt wird. In geschlossenen Gefäſsen kann man dann ein Amalgama erhalten, welches mit Ammonium so stark imprägnirt wird, daſs es auf der Flüssigkeit schwimmt.

Es ist noch nicht gelungen, Ammonium weder für sich allein, noch in Verbindung mit einem anderen Körper als Quecksilber darzustellen; und das Amalgama, welches durch die Einwirkung der Elektricität erhalten wird, dauert so wenige Augenblicke, nachdem es aus der Kette der Säule genommen ist, daſs keine Versuche damit vorgenommen werden können. Die Ursache dieser schnellen Zersetzung scheint darin zu bestehen, daſs das erweiterte Amalgama von einer zur Bildung des Alkali's hinreichenden Quantität Wasser durchdrungen wird, welches, nachdem die Wirkung der Elektricität aufgehört hat, vom Ammonium zersetzt wird. Daraus läſst es zich erklären, warum dieses Amalgama, in trockene atmosphärische Luft geschüttet, sowohl Wasserstoffgas als Ammoniakgas giebt, und warum es im Aether, Petroleum und dem Superoxydul der Salzsäure Wasserstoffgas entwickelt. Das Amalgama, welches man durch Reduction von gepulvertem Salmiak mit Kaliumamalgama erhält, und welches, vom Salze abgeschieden, in ein mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäſs gelegt wird, kann sogar bei einer hohen Temperatur lange aufgehoben werden, weil alles darin befindliche Wasser vom Kalium ist zersetzt worden.

Wir kennen also bisher Ammonium nur in Verbindung mit Quecksilber als Amalgama. Wenn dieses Amalgama gesättigt ist, hat es eine bleigraue Farbe, ist krystal-

linisch, leichter als Wasser, und wird auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit Hitze und Dampf zersetzt, wenn es recht viel Ammonium enthält. Weniger reich an Ammonium, ist es dick wie Butter, silberweifs, nicht flüssig, und kann geformt werden; krystallisirt in cubischer Form, wenn es bis zum Gefrierpunkt abgekühlt wird; amalgamirt weder Eisen noch Platin, und entwickelt, während seiner Oxydation zu Alkali, Wasserstoffgas, welches die Hälfte von dem Volumen betragen soll, welchen das Amalgama verliert, wenn das Alkali wiederhergestellt wird. Davy fand, dafs es $\frac{1}{12000}$ seines Gewichts Ammonium enthält; Thénard und Gay-Lussac im Gegentheil geben an, dafs sich das Gewicht des Quecksilbers bis zu $\frac{7}{10000}$ vermehrt hat; aber keine dieser Angaben kann auf Genauigkeit Anspruch machen. Es wird vom Aether und Alkohol weit schneller als vom Wasser zersetzt.

Thénard und Gay-Lussac haben gezeigt, dafs, wenn eine gläserne Retorte mit trockenem Ammoniakgas gefüllt wird, und man mit einem Eisendrathe eine Portion Kalium durch das Quecksilber in die Retorte hineinführt, das Kalium das Ammoniakgas langsam einsaugt, wobei es sich mit einer weifsen Rinde überzieht. Wird es über einer Weingeistlampe erhitzt, so geschieht das Einsaugen schneller, die weifse Farbe geht ins Dunkelgelbe über, und die Oberfläche des Metalls wird endlich glänzend und rein, während dafs die neugebildete Verbindung eine grünliche Farbe erhält, in Schmelzen geräth und an den Seiten herunterfliefst. Wird der Versuch fortgesetzt, bis dafs alles Kalium verschwunden ist, so findet man, dafs das Metall einen Theil des Ammoniakgases eingesogen und einen Theil dermafsen zerlegt hat, dafs eine Quantität Wasserstoffgas davon frei geworden ist, welche der Menge nach derjenigen entspricht, die das Kalium aus dem Wasser entbunden haben sollte. Davy behauptet jedoch, dafs bei den Versuchen, die er mit Sorgfalt hierüber angestellt hat, sich

bei der Zersetzung des Ammoniaks von Kalium immer $\frac{1}{23}$ weniger Wasserstoff entwickelt, als beim Zerlegen des Wassers. Er fand, daſs 8 Gran Kalium, unter Entwickelung von $8\frac{1}{8}$ Cubikzoll Wasserstoffgas, 16 Cubikzoll Ammoniakgas einsaugen, da sie im Gegentheil aus dem Wasser $8\frac{1}{2}$ Cubikzoll Wasserstoffgas entbinden. Der neu gebildete Körper hat nach der Abkühlung folgende Eigenschaften. Er ist dunkel-olivengrün von Farbe, hat einen krystallinischen Bruch, und ist in dünnen Kanten durchscheinend-hellbraun. Er sinkt in Sassafraſsöl, und ist also schwerer als Wasser. Er schmilzt bei einem etwas höheren Wärmegrade als + 100°, und ist Nichtleiter der Elektricität. In Sauerstoffgas brennt er, giebt Kalihydrat und Stickstoffgas. Er wird in Wasser mit Heftigkeit zersetzt, giebt Kali, Ammoniak und, nach Davy's Versuchen, eine kleine Quantität Wasserstoffgas. Thénard und Gay-Lussac sprechen von keinem dabei entwickelnden Gase. Ist Davy's Angabe richtig, so muſs eben so viel Wasserstoffgas in Wasser entwickelt werden, wie Kalium bei seiner Einwirkung auf Ammoniak weniger entwickelt, *als bei* seiner Oxydation in Wasser. Man würde die Muthmaſsung hegen können, daſs bei Davy's Versuchen irgend eine Quantität Kali nicht mit Ammoniak ist gesättigt worden, dadurch, daſs der olivenfarbige Körper im Ammoniakgas nicht lange genug erhitzt war. — Est ist noch nicht möglich zu bestimmen, was dieser Körper eigentlich sei, und wie man seine Zusammensetzung ansehen soll; aber es erhellt aus Davy's Versuchen, daſs er den Stickstoff des Ammoniaks mit $\frac{2}{3}$ des sich in diesem Alkali befindlichen Wasserstoffs enthält: denn 16 Cubikzoll Ammoniakgas können bei ihrer Zersetzung 24 Cubikzoll Wasserstoffgas hervorbringen, wovon 8 Cubikzoll $\frac{1}{3}$ ausmachen. Daſs in Davy's Versuchen $8\frac{1}{8}$ Zoll erhalten wurden, kann sehr wohl ein durch nicht vorhergesehene Umstände veranlaſster Beobachtungsfehler sein. Gay-Lussac und Thénard sehen diesen Körper als eine Verbindung von Stickstoffkalium mit Ammoniak an, und nennen ihn *Azoture ammoniacal de potassium*, und es scheint aus ihren

Versuchen zu folgen, daſs dieselbe Quantität Kalium immer die nämliche Menge Wasserstoffgas entwickelt, aber daſs sie verschiedene Quantitäten Ammoniak absorbiren kann. Es ist allenfalls einleuchtend, daſs das darin enthaltene Kali, während seiner Oxydation in Wasser gerade die Quantität Wasserstoffgas entwickelt haben muſs, die nöthig ist, um den mit Kalium verbundenen Körper als Ammoniak wiederherzustellen. An der Luft zerflieſst er langsam und mit Aufbrausen.

Wenn man diesen olivenfarbigen Körper bis zum gelinden Glühen erhitzt, so giebt er Ammoniak, Wasserstoffgas und Stickstoffgas, letzteres in demselben Verhältnisse zum Wasserstoffgase wie Ammoniak, und es bleibt endlich ein dunkelgrauer, beinahe schwarzer, graphitähnlicher Körper, welcher nicht schmilzt, und der bei stärkerem Glühen dem Glase, worin der Versuch gemacht wird, eine schwarze Farbe ertheilt, zurück. Ein Theil davon sublimirt sich, und auch dieser macht das Glas schwarz. Nach der Abkühlung ist dieser Körper spröde, giebt ein dunkelgraues Pulver, leitet die Elektricität, ist völlig undurchsichtig, zündet sich in der Luft an, ohne vorher erhitzt zu sein, und brennt mit dunkelrother Flamme. Mit Wasser angefeuchtet giebt er Kali und Ammoniak. Er verbindet sich mit Schwefel und Phosphor, und diese Verbindungen geben Kali und Ammoniak, wenn sie mit Wasser zersetzt werden. Dieser Körper verbindet sich nicht mit Quecksilber. — Thénard und Gay-Lussac sehen den Verlauf dieser Operation, wie folget, an. Die Verbindung des Ammoniaks mit Kalium wird zerlegt, und das Alkali theils unverändert ausgetrieben, theils von der Hitze in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt; aber der Stickstoff, welcher bei der Bildung des olivenfarbigen Körpers sich von seinem Sauerstoff trennte, bleibt in Verbindung mit der ganzen Quantität des Kaliums allein zurück und bildet Stickstoffkalium. In diesem Fall ist das Kalium mit $\frac{1}{6}$ so viel Stickstoff verbunden, als es nöthig ist, um die zur Sättigung des Alkali's erforderliche Salpetersäure zu bilden.

Auf einer anderen Seite scheinen Davy's Versuche über diesen Gegenstand sich gar nicht mit dieser Ansicht vereinigen zu lassen. Er liefs eine Quantität des schwarzen Körpers, den er durch die Einwirkung von 8 Gran Kalium auf Ammoniakgas und durch das Ausglühen der neugebildeten grünen Masse erhalten hatte, in einer mit Wasser angefüllten gläsernen Glocke durch Wasser oxydiren, und erhielt dabei Kali, Ammoniak und $\frac{21}{100}$ Cubikzoll Wasserstoffgas, oder ungefähr so viel, wie er gefunden hatte, dafs Kalium aus Ammoniak weniger als aus Wasser entwickelt. Er fand weiter, dafs wenn die olivenfarbige Masse in einer eisernen Röhre bis zum völligen Weifsglühen erhitzt wird, man mehr Wasserstoffgas und weniger Stickstoffgas bekommt, als das Ammoniak hätte geben müssen; es bleibt Kali in der eisernen Röhre zurück, und das überschüssig zugesetzte Kalium wird sublimirt. Mischt man den olivenfarbigen Körper mit mehr Kalium und erhitzt ihn in einer eisernen Röhre schnell bis zum Weifsglühen, so erhält man noch mehr Wasserstoffgas und weniger Stickstoffgas; und umgekehrt, wenn der olivenfarbige Körper in einer Röhre von Platin erhitzt wird, wo er sich über eine grofse Oberfläche verbreiten kann, erhält man das Ammoniak beinahe unzerstört wieder, wobei Kalium den Sauerstoff entläfst und sich mit dem Platin zu einer metallischen Legirung verbindet. Ich mufs jedoch hinzufügen, dafs Davy in späteren Schriften selbst auf die Resultate dieser Versuche weniger zu halten scheint, ohne jedoch anzugeben, dafs er sie mit einem veränderten Resultate wiederholt hat.

Es giebt zwei Arten, die Zusammensetzung des Ammoniaks zu betrachten und diese Erscheinungen zu erklären, die ich im Vorhergehenden schon beim Alkali Ammoniak angeführt habe. Wir haben gesehen, dafs die feuerfesten Alkalien gleichen Zersetzungsversuchen in der elektrischen Säule unterworfen, ebenfalls das Quecksilber amalgamiren, dafs dieses Amalgama leicht ist, dafs es krystallisirt, wenn es nur kleine Quantitäten des reducirten Metalls enthält, u. s. w. Die Analogie führt also

geradesweges zu der Erklärung der Erscheinungen bei der Bildung des Ammoniakamalgama, daſs es von einer ähnlichen Reduction abhängt, wobei Sauerstoff auf der positiven Seite eingesogen wird (oder den Wasserstoff in einem Theile Ammoniak oxydirt, welches hier dasselbe ist), und auf der negativen Seite ein Metall mit Quecksilber zum Amalgama sich verbindet. Uebrigens, welche Ansicht man auch über die Natur des Stickstoffs und des Wasserstoffs haben möchte, so muſs jedoch ein jeder, der die Sache consequent betrachtet, die Richtigkeit dieser Folgerung zugeben. Da der Wasserstoff und der Stickstoff nicht, wie wir es im Anfange, da diese Erscheinungen zuerst bekannt wurden, zu vermuthen Ursache zu haben glaubten, dieselben Grundstoffe enthalten; so muſs das mit Quecksilber verbundene Metall zusammengesetzt sein, und hier theilen sich die Erklärungen in zwei entgegengesetzte. 1) Ich habe geglaubt, daſs der mit dem Quecksilber verbundene Körper, das Ammonium, ein von Wasserstoff und dem muthmaſslichen Radikal des Stickstoffs, Nitricum, zusammengesetztes Metall sein sollte, und daſs, wenn Ammonium zu Ammoniak oxydirt wird, es sich mit so viel Sauerstoff verbindet, als nöthig wäre, um das Nitricum in Stickstoff zu verwandeln, so daſs, wenn das Alkali durch eine höhere Temperatur zersetzt wird, sich das Nitricum mit dem ganzen Sauerstoffgehalt in Stickstoff verwandelt, und der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Diese Vermuthung wird von allen Berechnungen aus der Lehre von den chemischen Proportionen unterstützt, weil diese dieselbe Quantität Sauerstoff im Stickstoff anzeigen, man mag es entweder von der Sättigungscapacität des Ammoniaks als Basis berechnen, oder aus der Sättigungscapacität der Salpetersäure oder der salpetrichten Säure, besonders in ihren basischen Salzen. Ich habe schon im ersten Theil, beim Stickstoff, beim Ammoniak und bei der Salpetersäure, diese Berechnungen erwähnt. — Diese Vorstellungsart hat aber das gegen sich, daſs die angeführten Berechnungen nur Möglichkeiten darstellen, aber keine entscheidende Beweise sind; und bisher ist es auf keine

Weise

Weise gelungen, den Stickstoff zu zersetzen oder Sauerstoff daraus zu ziehen, wenn die im Vorhergehenden angeführten Versuche von Davy als unzuverlässig oder unrichtig angesehen werden.

2) Gay-Lussac und Thénard haben zu zeigen gesucht, daſs wenn das Quecksilber amalgamirt wird, es sich mit Wasserstoffgas und Ammoniakgas verbindet; und sie scheinen damit eine wirkliche Auflösung dieser Gase im flüssigen Metall zu verstehen. Aber ohne das Factum selbst zu bestreiten, dürfte die Vorstellung davon in sofern verändert werden müssen, daſs bei dieser Gelegenheit ein zusammengesetzter metallartiger Körper aus Stickstoff, mit mehr Wasserstoff, wie im Ammoniak, gebildet wird, und daſs der Wasserstoff des durch die elektrische Säule zersetzten Wassers sich auf der negativen Seite mit dem Ammoniak verbindet und das Metall darstellt, von welchem das Quecksilber amalgamirt wird. Diese Vorstellung hat zwar keine, mit der Erklärung von der Reduction der feuerfesten Alkalien in Berührung mit dem Quecksilber, directe Analogie, aber sie wird von den Versuchen mehr unterstützt. Thénard und Gay-Lussac lieſsen eine Quantität des Amalgama, das man erhält, wenn Kaliumamalgama Salmiak zersetzt, durch Quecksilber in ein Barometer aufsteigen. Als es in den luftleeren Raum kam, wurde es zersetzt und gab Ammoniakgas mit Wasserstoffgas vermischt, welche sich wie 10 : 4 verhielten. Dieses relative Verhältniſs dürfte indessen nicht richtig sein, weil die 10 Volumtheile Ammoniak 15 Volumtheile Wasserstoffgas enthalten, wovon 4 kein Submultipel ist; aber es kann ein Beobachtungsfehler sein, denn wenn das Verhältniſs wie 10 : 5 ist, so hat das Ammoniak im Metall $\frac{1}{3}$ so viel Wasserstoff aufgenommen, wie es vorher enthielt, und Ammonium wäre zusammengesetzt aus 1 Volumen Stickstoffgas und 4 Volumen Wasserstoffgas. Dieser und noch mehrere Versuche von Thénard und Gay-Lussac, um zu zeigen, daſs das Ammonium Amalgama Ammoniak und Wasserstoff enthält, würden entscheidend sein, wenn nicht, wie wir gesehen haben, die Menge des

Ammoniums im Quecksilber so geringe wäre, daſs eine beinahe unvermeidliche Spur von Feuchtigkeit hinreichend ist, es zum Ammoniak zu oxydiren, wodurch das scheinbare Resultat einer auf einmal sich ereignenden Entbindung von Ammoniakgas und Wasserstoffgas sich ergeben muſs. Die Versuche mit Kalium in Ammoniakgas werden wahrscheinlich, wenn sie später mit besonderer Rücksicht hierauf erneuert werden können, ohne Zweifel mehr positive Gründe zu dem, was man als die richtigste Erklärung über diesen Gegenstand ansehen muſs, abgeben. Ist die zuletzt angeführte Ansicht die richtigste, so kann 1) Kalium sich mit Stickstoff in dem graphitähnlichen Körper verbinden, aber es wird dann schwer sein, die Ursache der groſsen Entzündbarkeit des Stickstoffkaliums, wenn es mit der Luft in Berührung kommt, einzusehen; 2) in der olivengrünen Masse, mit einem Körper, der aus 1 Theil Stickstoffgas und 2 Theilen Wasserstoffgas besteht; und 3) kann sich 1 Theil Stickstoffgas mit 4 Theilen Wasserstoffgas verbinden und das Metall darstellen, womit das Quecksilber in dem Ammonium-Amalgama verbunden ist. — Nachdem ich nun das Unsichere in unseren Kenntnissen hievon dargestellt habe, muſs ich zukünftigen Forschungen ihr weiteres Ausmitteln überlassen.

Schwefel-Ammonium. Nachdem was wir nun gesehen haben, kann das Ammoniak mit noch mehr Wasserstoff Ammonium bilden, und ich habe schon bei den wasserstoffsauren Salzen angeführt, daſs eine Wasserstoffsäure, welche sich mit Ammoniak verbindet, gerade die Menge Wasserstoff enthält, welche zur Metallisation des Ammoniaks erforderlich ist. Daher, wenn Ammoniakgas sich mit Schwefelwasserstoffgas verbindet, können wir den Wasserstoff des letzteren als mit dem Ammoniak zu Ammonium verbunden betrachten, wodurch also ein Schwefelammonium entsteht. Das Ammonium läſst sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen verbinden, welche man erhält, indem man die verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums mit salzsaurem Ammoniak mischt und destillirt. Nur muſs man darauf sehen, die Kalihepar nicht

im Ueberschuſs zuzusetzen, wenn man bestimmte niedrigere Schwefelungsstufen des Ammoniums haben will; denn die überschüssige Hepar schwefelt sich dann im Maximum, und das Ammonium geht, mit einer unbestimmten Menge Schwefel verbunden, über. Bei dieser wechselseitigen Zerlegung des Salmiaks und des Schwefelkaliums, verbindet sich, ganz einfach, das Kalium mit dem Chlor und das Ammonium mit dem Schwefel nach der einen Theorie, oder nach der andern oxydirt sich das Kalium auf Kosten des Krystallwassers des salzsauren Ammoniaks, dessen Wasserstoff genau hinlänglich ist, das Ammoniak in Ammonium zu verwandeln. Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Ammoniums, sind alle im Wasser und im Alkohol auflöslich. Man kann einige unter ihnen sogar in wasserfreier Form darstellen. Schwefel wird von Ammoniakgas nicht aufgenommen, weil der metallisirende Wasserstoff fehlt. Läſst man aber Schwefeldämpfe und Ammoniakgas zusammen durch eine glühende Röhre streichen, so wird ein Theil von dem Ammoniak zerlegt, indem ein anderer Theil Ammoniak sich mit dessen Wasserstoff zu Ammonium verbindet. Es entsteht Schwefelammonium, und Stickstoffgas wird entbunden. Läſst man dann die Dämpfe in eine stark erkaltete Vorlage treten, so schieſsen darin groſse gelbe Krystalle von Schwefelammonium an, dessen Schwefelgehalt aber nicht näher bestimmt worden ist. Vermischt man fein gepulverte kaustische (ungelöschte) Kalkerde mit Schwefel und mit Salmiak, und destillirt das Gemenge, so geht eine gelbe Flüssigkeit in die Vorlage über, welche stark in der Luft raucht und ammoniakalisch riecht. Das Rauchen wird nicht durch Anziehung von Feuchtigkeit, wie bei rauchenden Säuren, bedingt, sondern hängt von der Oxydation der flüchtigen Verbindung ab, wodurch Schwefel als Staub niedergeschlagen wird und den sichtbaren Rauch bildet. Daher raucht sie nicht in sauerstoffgasfreien Luftarten. Diese rauchende Verbindung wurde ehemals Beguin's rauchender Geist genannt. Sie enthält nicht das im Maximum geschwefelte Ammonium, welches man bekommt,

wenn man sie mit mehr Schwefel digerirt, wodurch eine ölähnliche Flüssigkeit erzeugt wird, die nicht mehr raucht, vermuthlich weil dieses Schwefelammonium weniger flüchtig ist. Es kann im Wasser nicht ohne Zerlegung aufgelöst werden, wobei sich der neu zugekommene Schwefel wieder abscheidet.

Das erste Schwefelammonium verbindet sich, wie das entsprechende Schwefelkalium, begierig mit elektronegativen geschwefelten Körpern.

Schwefel-Ammoniak mit Schwefel-Wasserstoff (Hydrothion-Ammoniak). Diese Verbindung kann sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege erhalten werden. Wenn man gleiche Maaſse von Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakgas mit einander mischt, so condensiren sie sich gänzlich und setzen sich, nach Thénards Angabe, auf den Wänden des Gefäſses in Form von dünnen, durchsichtigen, farbenlosen Blättchen ab, welche, wenn man die Flasche zupfropft und bei Seite setzt, oft ihren Platz verändern und sich von einer Seite zur anderen sublimiren, je nachdem das Glas von ungleich warmen Luftzügen berührt wird. In der Luft zieht dieser Körper augenblicklich Feuchtigkeit an und wird gelb, indem er sich zum zweiten Schwefelammonium verändert. Auf dem nassen Wege bereitet man das Hydrothion-Ammoniak gewöhnlich zur chemischen Anwendung, nach den nämlichen Vorschriften, die ich beim Hydrothionkali gegeben habe. Es ist ein vorzüglich gutes Reagens und wird bei chemischen Analysen viel angewendet, wobei man aber darauf sehen muſs, daſs es mit Schwefelwasserstoff völlig gesättigt ist, und daſs es nicht dadurch, daſs man es zu lange in halb gefüllten oder schlecht verstopften Gläsern aufbewahrt, in unterschweflichtsaures Ammoniak übergeht. Sobald es Schwefel abzusetzen angefangen hat, ist es als Reagens ganz untauglich. Daſs es aber eine gelbe Farbe von etwas eingemengtem 2ten Schwefelammonium hat, dessen Bildung beinahe unmöglich verhindert werden kann, ist von keinem schädlichen Einfluſs. Es wird auch in der Medicin gebraucht.

Schwefel-Ammoniak mit Schwefel-Kohlenstoff. Das Ammoniak kann sich als Salzbase mit dem Schwefelkohlenstoff verbinden, wenn man diesen mit trockenem Ammoniakgas in Berührung bringt. Die Verbindung geschieht sehr langsam und bildet eine strohgelbe, feste Masse, welche keine Spur von Krystallisation zeigt und in dem Gefäſse, worin sie bereitet worden, sich unverändert sublimiren läſst. Kommt sie mit Wasser oder feuchter Luft in Berührung, so färbt sie sich sogleich pomeranzengelb, und nach einer Weile citronengelb. Die pomeranzengelbe Farbe gehört der Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelammonium, und entsteht, indem auf Kosten des hinzutretenden Wassers Kohlenstoff sich oxydirt und kohlensaures Ammoniak nebst metallischem Ammonium sich bildet, welches sich dann mit dem vom Kohlenstoff verlassenen Schwefel verbindet und den noch unzersetzten Schwefelkohlenstoff aufnimmt. Die zweite Farbenveränderung rührt von der Einwirkung der Luft her, welche den Schwefelkohlenstoff zersetzt und eine neue Quantität kohlensaures Ammoniak und zugleich eine höhere *Schwefelungsstufe* des Ammoniums hervorbringt. Auch durch *Auflösung* von Schwefelkohlenstoff in sehr concentrirtem kaustischen Ammoniak, kann man diese Verbindung erhalten. Die Auflösung geschieht langsam, muſs in verschlossenen Gefäſsen geschehen und durch Wärme unterstützt werden.

5. Barium.

Um dieses zu erhalten, bedient man sich des Quecksilbers als negativen Leiters, worauf man die ätzende Erde legt, die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt worden ist. In diesen Brei führt man einen Platindrath vom positiven Pole ein. Aus den Ursachen, die ich im Vorhergehenden angeführt habe, muſs die elektrische Batterie eine gröſsere Anzahl Scheiben und eine gröſsere Intensität haben, weil sonst nur das Wasser zersetzt wird. Das erhaltene Amalgam wird in gläsernen Gefäſsen destillirt, die mit Wasserstoffgas gefüllt sind. Das Quecksilber

verflüchtigt sich und das Barium bleibt, obgleich nicht ganz vom Quecksilber befreit, zurück. Man darf dabei die Hitze nicht bis zum Glühen treiben, weil dann das Glas reducirt wird. Man kann auch ohne Hülfe der Elektricität das Metall erhalten, wenn die ätzende Erde in einer eisernen Röhre geglüht, und Kalium in Dampfgestalt dadurch geleitet wird. Man erhält dann ein Gemenge von Barium mit seinem Suboxyde und dem Suboxyd des Kaliums. Das Metall wird mit Quecksilber ausgezogen, und dieses scheidet man wieder durch Destillation ab. Das Barium ist dem Silber ähnlich, sinkt sowohl im Wasser als in concentrirter Schwefelsäure nieder, oxydirt sich im Wasser mit Heftigkeit, entbindet Wasserstoffgas und wird in Baryterde verwandelt. In der Luft überzieht es sich allmählig mit einer Haut von Erde. Es schmilzt noch vor dem Glühen, und reducirt das Glas im Glühen, ohne verflüchtigt zu werden. Es läſst sich ein wenig platt schlagen, und scheint also nicht ganz ungeschmeidig zu sein. Barium hat zwei bekannte Oxydationsstufen, nämlich:

a) Die Baryterde, welche man rein erhält, sowohl wenn das Metall in trockener Luft oxydirt, als wenn salpetersaurer Baryt in einer Retorte von ächtem Porzellan gebrannt wird.

b) Das Superoxyd, wird erhalten, wenn man das Metall in Sauerstoffgas verbrennt, oder wenn ätzende Baryterde in einer Porzellan-Röhre, durch welche man Sauerstoffgas leitet, geglüht wird. Das Gas wird davon gänzlich absorbirt, und wenn Sauerstoffgas aus dem offenen Ende der Röhre herausströmt, so ist die Erde beinahe schon superoxydirt. Man setzt jedoch die Operation noch eine Weile fort, um die Baryterde völlig mit Sauerstoff zu sättigen. Man muſs das Sauerstoffgas über Kalihydrat leiten, um es von Kohlensäure und Wasser zu befreien, welche beide das Superoxyd zersetzen. Das erhaltene Superoxyd hat eine schmutzig-graue Farbe. Zu Pulver gebracht und mit Wasser vermischt, zerfällt es, ohne die geringste Entwickelung von Wärme, zum feinsten Pulver. Dieses Pulver ist das Hydrat des Superoxyds. Durch seine

Eigenschaft, sich mit Wasser verbinden zu können, haben wir durch dieses Superoxyd das Superoxyd des Wasserstoffs kennen gelernt. Denn wenn eine verdünnte Säure, z. B. Salzsäure, mit dem Hydrat des Superoxyds vermengt wird, so verbindet sich die Erde mit der Säure; das Wasser aber und der Sauerstoff, die zugleich abgeschieden werden, bilden die neue Verbindung. Uebergiefst man das Hydrat des Oxyds mit einer Auflösung von gewissen Metallsalzen, z. B. salzsaurem Manganoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd oder Nickeloxyd, so verbindet sich die Baryterde mit der Säure, und das Metalloxyd wird superoxydirt. Man kann das Barytsuperoxyd glühen, ohne dafs es zersetzt wird; aber bei einer sehr hohen Temperatur verliert es in offenen Gefäfsen einen Theil seines Sauerstoffs. Sein Hydrat hingegen wird von kochendem Wasser zersetzt; es kann weder durch Wärme, noch unter der Luftpumpe getrocknet werden. Man erhält das Hydrat des Superoxyds in krystallinischen, seidenartigen Schuppen, wenn man in Barytwasser eine Auflösung vom Superoxyd des Wasserstoffs eingiefst. Durch die Leichtigkeit, womit dieses Hydrat in Erde zersetzt wird, hat es alkalischen Geschmack und reagirt alkalisch auf Pflanzenfarben. Dieses und die Superoxyde der folgenden Erden, sind von Thénard entdeckt, und er fand, dafs Barium in jenem mit doppelt so viel Sauerstoff verbunden ist, als in der Baryterde.

Schwefel-Barium kann auf mehrerlei Weise erhalten werden. *a)* Man glühet kaustische Baryterde in einer gläsernen Röhre, und leitet Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre, so lange noch Wasser gebildet wird, oder auch Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, so lange diese von der Erde absorbirt werden. Die heifse Erde wird, indem sie von den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs berührt wird, glühend, und fährt fort zu glühen, so lange noch etwas davon unzersetzt ist. Mit dem Schwefelwasserstoff bekommt man reines, erstes Schwefelbarium; mit dem Schwefelkohlenstoff aber ein Gemenge von diesem mit kohlensaurer Baryterde. *b)* Man mischt Schwefel mit

kaustischer Baryterde und erhitzt die Mischung zum Glühen in einer Retorte, und *c)* man mischt geschlämmte schwefelsaure Baryterde mit Kohlenpulver und glüht die Mischung in einem bedeckten Tiegel. Das so gewonnene Schwefelbarium löst sich in kochendem Wasser auf und schieſst aus der gesättigten Auflösung in weiſsen Krystallen an. Diese sind das erste Schwefelbarium. Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Bariums sind noch nicht studirt worden. Kocht man das erste Schwefelbarium mit mehr Schwefel, so wird dieser aufgelöst und man erhält Schwefelbarium in Maximum, das mit dem 7ten Schwefelkalium proportional ist. Auch Barythydrat, mit Schwefel gekocht, bringt diese Verbindung hervor; sie enthält aber dann zugleich unterschweflichtsaure Baryterde aufgelöst.

Schwefelsaure Baryterde mit Tragantschleim zu einem steifen Teige gemacht, dann getrocknet und zwischen Kohlen geglüht, giebt den *phosphorus Bononiensis*, der, in einem hermetisch verschlossenen Glase verwahrt, wenn er dem Tageslicht ausgesetzt war, eine Weile im Dunkeln mit einem gelblichen Scheine leuchtet. (Vergl. I. Th. S. 12.)

Phosphorbarium wird erhalten, wenn kaustische Baryterde in einem langhalsigen Glaskolben geglüht und Phosphor auf die glühende Erde geworfen wird. Es bildet sich phosphorsaure Baryterde und Phosphorbarium, die Masse schmilzt und nimmt nach dem Erkalten eine braune Farbe und metallischen Glanz an. Zu starke Hitze zerlegt wieder das Phosphorbarium, der Phosphor verfliegt und die Baryterde bleibt zurück. Das Phosphorbarium zerlegt sich in Wasser und bildet unterphosphorichtsaure Baryterde, indem Phosphorwasserstoffgas in Maximum entbunden wird.

6. Strontium.

Es ist dem vorhergehenden ähnlich und wird auf dieselbe Art wie dieses bereitet. Es sinkt in Wasser und in Schwefelsäure nieder. Strontium hat zwei bekannte Oxyde: *a)* Die Erde, deren Beschreibung sich schon im ersten Theile dieses Lehrbuchs findet.

b) Das Superoxyd. Es ist noch nicht untersucht, ob dieses auf dem trockenen Wege erhalten werden kann. Sein Hydrat wird in glänzenden Schuppen erhalten, wenn Strontianwasser mit dem Superoxyd des Wasserstoffs gemischt wird. Die Verhältnisse dieses Superoxyds sind denjenigen des Hydrats vom Barytsuperoxyde gleich, aber es kann im luftleeren Raum besser getrocknet werden, obgleich nicht ohne etwas Sauerstoff zu verlieren. Strontium nimmt darin doppelt so viel Sauerstoff wie in der Erde auf.

Schwefelstrontium wird ebenso erhalten wie das Schwefelbarium. Das erste Schwefelstrontium leuchtet, wenn es dem Tageslichte ausgesetzt war und ins Dunkele gebracht wird, mit einem röthlichen Schein. Wenn man Strontianerdehydrat mit Schwefel und Wasser kocht, und die mit Schwefel noch nicht völlig gesättigte Auflösung erkalten läfst, so setzen sich daraus, nach Gay-Lussac, gelbe, prismatische Krystalle ab, welche das zweite Schwefelstrontium sind.

7. Calcium.

Es wird wie Barium bereitet, ist silberweifs und zündet sich in der Luft leicht an, wobei es zu Kalkerde verbrennt. Das Amalgam bekleidet sich in der Luft augenblicklich mit einer schwarzen Rinde von Kalkerde und Quecksilberoxydul. Ein sehr concentrirtes Amalgam fliefst nur langsam, wie Platinamalgam, und überzieht sich in der Luft mit einer so dicken schwarzen Rinde, dafs die Masse fest wird. Das durch Destillation vom gröfseren Theil des Quecksilbers befreite Amalgam ist fest, hart und wird in der Luft mit einer weifsen Kalkrinde überzogen. Das Calcium hat zwei bekannte Oxydationsstufen:

a) Die Erde, die im ersten Theile bereits beschrieben ist.

b) Das Superoxyd. Ob dieses auf dem trockenen Wege erhalten werden kann, ist unbekannt. Man erhält das Hydrat des Superoxyds, wenn in eine Auflösung vom Superoxyd des Wasserstoffs, Kalkwasser in kleinen Por-

tionen getröpfelt wird, wobei nach einigen Augenblikken sich glänzende, kleine Schuppen abscheiden. Wird viel Kalkwasser auf einmal zugesetzt, so schlägt es sich in Form eines weiſsen Pulvers nieder. Es wird von selbst zersetzt, wenn es unter Wasser gelassen wird, und diese Zersetzung wird sehr befördert, wenn man es erwärmt. Beim Trocknen im luftleeren Raume wird es gröſstentheils zersetzt. Das Calcium ist darin mit doppelt so viel Sauerstoff, wie in der Kalkerde, verbunden.

Schwefelcalcium. Dieses wird ebenso gewonnen wie das Schwefelbarium. Auf trockenem Wege erhält man nur das erste Schwefelcalcium. Es ist ein weiſser, ins Röthliche ziehender Körper, der in Wasser sehr wenig auflöslich ist, und auch von demselben gar nicht verändert wird, wenn er auch sehr lange darunter aufbewahrt wird. Die Auflösung in Wasser ist farbenlos, schmeckt hepatisch und zugleich alkalisch. Im luftleeren Raum abgedampft, bleibt das Schwefelcalcium in weiſsen Krystallen auf den Wänden des Gefäſses zurück. Das erste Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln wie das Schwefelbarium. Es wurde daher vormals Canton's Phosphor genannt.

Wird kaustische Kalkerde mit Schwefel und Wasser gekocht, so setzen sich, wenn die noch nicht mit Schwefel ganz gesättigte Flüssigkeit langsam abgekühlt wird, gelbe Krystalle daraus ab. Diese machen, nach Herschels Versuchen, das zweite Schwefelcalcium aus. Das Schwefelcalcium ist, nach Herschels Analyse, in diesen Krystallen mit 43,45 pC. Krystallwasser verbunden, dessen Sauerstoff 3 mal so viel beträgt, als erforderlich wäre, mit dem Calcium Kalkerde hervorzubringen. Es erfordert 400 Theile Wasser zu seiner Auflösung bei + 16°, löst sich aber in weniger kochendheiſsem Wasser auf. Man bekommt, nach Herschel, eine gröſsere Ausbeute von Krystallen, wenn man die Flüssigkeit in Berührung mit dem Ueberschuſs von Kalkerde und Schwefel erkalten läſst.

Wird kaustische Kalkerde, oder lieber das erste

Schwefelcalcium mit Wasser und Schwefel gekocht, so löst es den Schwefel auf, bis daſs das Calcium 5mal so viel Schwefel als in der ersten Schwefelungsstufe aufgenommen hat. Es stellt dann das Schwefelcalcium in Maximum dar. Wenn man sich der kaustischen Kalkerde bedient, so enthält die Auflösung auſserdem einen Antheil des zweiten Schwefelcalciums nebst unterschweflichtsaurer Kalkerde. Man bedient sich dieser Auflösung bei den Bleichereien, da sie wohlfeiler als die Pottaschenlauge ist.

Schwefelcalcium mit Schwefelwasserstoff (Hydrothionkalk) wird erhalten, wenn man eine Mischung von Kalkhydrat und Wasser mit Schwefelwasserstoffgas ganz sättigt. Wird das Gefäſs verschlossen und dann gelinde erhitzt, so setzt sich die neue Verbindung während des Erkaltens in kleinen, würfelichten, durchsichtigen Krystallen ab. Sie werden in der Luft gelb, dann grün, und zerfallen endlich zu Gyps und Schwefel. Durch Kochen der Auflösung werden sie zersetzt, indem der Schwefelwasserstoff entweicht.

Schwefelcalcium mit Schwefelkohlenstoff wird erhalten, wenn das erste Schwefelcalcium mit Wasser und Schwefelkohlenstoff digerirt wird. Die Auflösung ist tief orangegelb, sonst aber nicht weiter untersucht.

Phosphor-Calcium. Wenn man auf dunkelrothglühende Kalkerde Phosphor in kleinen Stücken hinzubringt, so erhält man eine Mischung von phosphorsaurer Kalkerde und Phosphorcalcium. Die Erde schwillt auf und wird chocoladebraun; man setzt einen Ueberschuſs von Phosphor zu, welchen man bei einer gelinden Hitze abdestillirt. Wenn die Hitze zu hoch steigt, so ändern sich die Verwandtschaften. Der Phosphor entweicht und nur die Kalkerde bleibt zurück. Das Phosphorcalcium zersetzt das Wasser mit groſser Leichtigkeit und entbindet Phosphorwasserstoffgas. Man muſs es nicht mit nassen Händen berühren, denn es entzündet sich dann leicht und und brennt. Mit Salzsäure übergossen, giebt es Phosphorwasserstoff in groſser Menge und stellt die leichteste Methode dar, sich groſse Quantitäten dieses Gases zu verschaffen.

8. Magnesium.

Dieses wird durch die Einwirkung der Elektricität in Verbindung mit Quecksilber erhalten; man muſs, um es zu bekommen, ein Gemenge von einem Talksalze mit kaustischer Talkerde bereiten, weil diese mit dem Wasser, womit sie ausgerührt wird, für sich beinahe ganz unauflöslich ist. Magnesium kann weit schwerer als die vorigen von Quecksilber befreit werden, weil es das Glas zu reduciren anfängt, ehe noch alles Quecksilber verjagt worden ist. Das quecksilberhaltige Metall sinkt im Wasser und oxydirt sich auf Kosten desselben zu Talkerde. Diese Oxydation geht jedoch nur langsam vor sich, weil die Erde in Wasser unauflöslich ist; aber sie wird durch einen Zusatz von Säure beschleunigt. Auch in der Luft zerfällt es schnell zu einem weiſsen Pulver, und dieses ist Talkerde, welche das einzige Oxyd des Magnesiums ausmacht, das wir kennen.

Schwefelmagnesium ist sehr wenig bekannt. Durch Schmelzen des Schwefels mit kaustischer Magnesia bekommt man es nicht, denn der Schwefel geht bei der zu seiner Verflüchtigung nöthigen Hitze fort und die Talkerde bleibt rein zurück. Kocht man kaustische Talkerde mit Wasser und Schwefel, so löst sich nach und nach etwas Schwefelmagnesium auf, die Auflösug geschieht aber nur mit Schwierigkeit und in kleiner Menge. Durch Vermischung einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit Auflösungen von anderen Schwefelmetallen, z. B. von Schwefelbarium, bekommt man Auflösungen von Schwefelmagnesium, indem das Barium sich mit dem Sauerstoff und der Schwefelsäure der Talkerde verbindet und zu Boden fällt. Auch die Verbindungen von Schwefelmagnesium mit Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff sind nicht untersucht worden. Man weiſs nur, daſs sie existiren.

9. Aluminium.

Davy versuchte auf sehr verschiedenen Wegen, beinahe vergebens, dieses Metall in isolirter Form zu er-

halten, aber diese Versuche waren auf jeden Fall hinreichend zu zeigen, daſs diese Erde wirklich reducirt werden kann. Er schmolz ein Gemenge von Thonerde mit Kali in einem Platinatiegel, welcher während des Schmelzens mit dem positiven Pol der elektrischen Säule verbunden wurde, während ein dicker Platinadrath vom negativen Pol in die geschmolzene Masse mit eingeführt ward. Es entstand sogleich ein Aufbrausen, und vom Drathe schieden sich Metallflitter, die sich entzündeten und brannten. Es fand sich, als dieser Drath aus der flieſsenden Masse herausgenommen und rein gemacht wurde, daſs er einen glänzenden, metallischen Ueberzug hatte, welcher an der Luft eine weiſse Farbe annahm, und sich in Wasser vom Drath ablöste, und eine Auflösung von Thonerde in Kali gab. Er erhielt dasselbe Resultat, wenn ein Amalgam von 1 Theil Quecksilber mit 3 Theilen Kalium unter Naphtha mit feuchtem Thonerdehydrat in Berührung gesetzt wurde, und das Amalgam mit dem negativen, die Erde aber mit dem positiven Pol der Säule verbunden ward.

Als er Dämpfe von Kalium durch glühende Thonerde gehen lieſs, erhielt er eine feste Masse, worin graue, metallische Flecken eingesprengt waren, welche nicht abgeschieden werden konnten, aber welche, mit Wasser behandelt, Wasserstoffgas entwickelten und in Thonerde verwandelt wurden, und die Davy als das metallische Radikal der Thonerde ansah.

Neulich hat Faraday das Aluminium durch Eisen und Kohle reducirt, und dadurch eine Legirung von Aluminium mit Eisen hervorgebracht, von welcher weiter unten beim Eisen die Rede sein wird.

10. Beryllium, 11. Yttrium und 12. Zirkonium,

verhielten sich wie das Aluminium in den Reductionsversuchen, welche Davy mit Beryllerde, Yttererde und Zirkonerde auf die nämliche Weise, wie mit der Thonerde, anstellte.

Die Verbindungen der Radikale der eigentlichen Erden mit Schwefel und Phosphor, sind nicht untersucht.

II. Die Radikale der Metalloxyde.

A. Metalle, die vorzugsweise Säuren bilden; elektronegative Metalle.

1. Selenium.

Dieser Mineralkörper wurde im Jahre 1817 auf folgende Weise entdeckt: Ich untersuchte, in Gesellschaft des Herrn Gottlieb Gahn, die Methode, deren man sich zur Bereitung der Schwefelsäure in Gripsholm bedient. Wir fanden in der Schwefelsäure einen theils rothen, theils hellbraunen Bodensatz, welcher, bei einer Prüfung vor dem Löthrohre, wie verfaulter Rettig roch und ein Bleikorn zurückliefs. Dieser Geruch ist von Klaproth als ein Zeichen der Gegenwart des Tellurs angegeben worden. Herr Gahn bemerkte dabei, dafs er bei den Rostgruben in Fahlun, wovon der zur Bereitung der Säure angewandte Schwefel gesammelt war, oft einen Geruch von Tellur bemerkt hatte. Die Neugierde, ein so seltenes Metall in diesem braunen Sedimente zu finden, gab die Veranlassung zu einer Untersuchung desselben, die ich blofs defswegen anstellte, um das Tellur abzuscheiden, aber wobei kein Tellur darin entdeckt werden konnte.

Ich liefs dann alles einsammeln, was sich bei der Bereitung der Schwefelsäure, während eines fortwährenden Brennens des Fahluner Schwefels, in einigen Monaten gebildet hatte, und nachdem ich eine gröfsere Quantität davon erhalten, unterwarf ich diese einer ausführlichen Untersuchung, wobei ich fand, dafs sie einen vorher unbekannten Mineralkörper enthielt, welcher in seinem Verhalten dem Tellur sehr ähnelt. Ich nannte ihn also, um diese Analogie mit dem Namen anzudeuten, Selenium, vom griechischen Worte Selene, welches Mond bedeutet, da Tellus der Name unserer Erde als Planet ist.

Selenium scheint sehr sparsam verbreitet zu sein. Hier in Schweden kam es vormals in Verbindung theils mit Silber und Kupfer zusammen, theils mit Kupfer allein, in der jetzt nicht mehr bearbeiteten Kupfergrube bei Skrickerum in Småland, vor; bei Åtwidaberg und Fahlun findet es sich in kleinen Quantitäten im grobcubischen Bleiglanz. In Norwegen ist es in Verbindung mit Tellur und Wismuth vorgekommen; es scheint in einigen tellurhaltigen Golderzen in Siebenbürgen enthalten zu sein, und es ist neulich von Leopold Gmelin in einer Schwefelsäure, die in Deutschland fabricirt war, gefunden worden.

Bis jetzt kann ich jedoch kein anderes Mittel, dieses Metall zu erhalten, angeben, als aus dem ziegelrothen Schwefelschlamm, welcher sich auf dem Boden der Bleikammer in der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm absetzt, wenn der Fahluner Schwefel angewandt wird. Dieser Schlamm enthält eine Quantität Selenium, mit sehr viel Schwefel und nicht weniger als 7 anderen Metallen, nämlich Quecksilber, Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik, Eisen und Blei vermischt. Der Prozeſs, es auszuziehen, ist also ziemlich lang. Der Schwefelschlamm wird 24 bis 48 Stunden mit Königswasser digerirt, womit er zur Consistenz eines dünnen Breies angerührt wird. Wenn das Gemenge während dieser Operation nach verfaultem Rettig zu riechen anfängt, muſs mehr Königswasser zugesetzt werden. Nach beendigter Digestion hat die Masse ihre vom Selenium herrührende rothe Farbe verloren und der unaufgelöste Schwefel hat eine schmutzig-grünliche Farbe. Es wird nachher Wasser zugesetzt, die Flüssigkeit filtrirt und der Schwefel auf dem Filtrum gut gewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, welches Selenium, von Kupfer, Zinn, Arsenik und Quecksilber begleitet, niederschlägt. Das Zink und das Eisen bleiben in der Auflösung zurück, und das Blei bleibt als schwefelsaures Bleioxyd unter dem Schwefel unaufgelöst übrig. Der erhaltene Niederschlag ist schmutziggelb. Er wird in concentrirtem Königswasser wieder aufgelöst, und man hört nicht eher auf, den aufge-

lösten Schwefel mit neuem Königswasser zu digeriren, bis er eine reine citronengelbe Farbe angenommen hat. Die erhaltene Flüssigkeit wird abgedampft, bis das meiste der überschüssigen Säure verdampft ist. Sie ist nun ein Gemenge von schwefelsaurem und salzsaurem Zinnoxyd, salzsaurem Quecksilberoxyd mit ein wenig Arseniksäure und sehr viel Selensäure. Die Flüssigkeit wird jetzt in kleinen Portionen mit einer Auflösung von kaustischem Kali gemischt, wodurch das Zinnoxyd und das Quecksilberoxyd herausgefällt werden. Die alkalische Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und in einem Platinatiegel geglüht, um die noch anhängenden Spuren von Quecksilber abzuscheiden. Die gebrannte Masse wird in einem warmen Mörser schnell zu feinem Pulver gerieben und mit gleichem Gewichte oder etwas mehr vorher feingeriebenen salzsauren Ammoniak gemischt, wonach die Masse in eine gläserne Retorte gelegt, und bei einer allmählig vermehrten Hitze destillirt wird. Es entwickelt sich dabei Ammoniak und Wasser, die ein wenig mechanisch anhängendes Selenium enthalten und daher in einer Vorlage gesammelt werden müssen, und bei einer vermehrten Hitze sublimirt sich Selenium als ein schwarzer oder brauner Anflug. Erhitzt man das Gemenge langsam, so ist es hinreichend, die Operation so lange fortzusetzen, bis sich eine Portion Salmiak sublimirt hat, weil dann die ganze Quantität Selenium reducirt ist. Die Theorie dieser Operation ist, daſs von den mit dem Salmiak vermischten Kalisalzen, nur das selensaure zu selensaurem Ammoniak zersetzt wird, welches bei einer höheren Temperatur auf die Art zerlegt wird, daſs der Wasserstoff des Ammoniaks auf Kosten des Sauerstoffs der Selensäure oxydirt, und Selenium, während sich Stickstoffgas entwickelt, sich reducirt, wobei das Stickstoffgas einen Antheil Selenium, in einer Temperatur, worin dieses nicht flüchtig ist, mit sich führt. Die in der Retorte zurückgebliebene Masse wird mit Wasser übergossen, welches die Salze auflöst und das Selenium unaufgelöst zurückläſst, welches jetzt auf dem Filtrum gesammelt wird; man wäscht es

gut

gut aus, trocknet es, und destillirt es bei angehender Glühhitze in einer kleinen gläsernen Retorte.

Die überdestillirte ammoniakalische Flüssigkeit enthält gewöhnlich ein wenig Selenium; dasselbe kann auch mit der Auflösung der in der Retorte zurückgebliebenen Salze der Fall sein. Man verdampft das Ammoniak, mischt die Flüssigkeiten mit einander, erhitzt sie bis zum Kochen und setzt nur in kleinen Portionen flüssige, schweflichte Säure zu, welche das Selenium reducirt und es in schwarzen Flocken niederschlägt.

Es ist wahrscheinlich, daſs man aus den selenhaltigen Bleiglanzen, die bei Fahlun und Åtwidaberg vorkommen, Selenium im Groſsen würde bereiten können, wenn diese in einem ähnlichen Ofen, wie der in Fahlun zur Bereitung des Schwefels eingerichtete, geröstet würden; dieses müſste aber bei einem so groſsen Zutritt von Luft geschehen, daſs der Schwefel entweder gänzlich, oder zum gröſsten Theil verbrannt würde.

Selenium ist, seinen chemischen Eigenschaften zufolge, einer der interessantesten Körper, und es wäre also für die Chemiker von der gröſsten Wichtigkeit, sich ihn verschaffen zu können.

Selenium für sich in metallischer Form hat folgende Eigenschaften:

Wenn Selenium nach vorhergegangener Destillation erkaltet, nimmt es eine spiegelnde Oberfläche von dunkeler, ins rothbraune fallender Farbe, mit völligem Metallglanz, einem polirten Blutstein nicht unähnlich, an. Im Bruch ist es muschlich, glasartig, von bleigrauer Farbe und völlig metallisch-glänzend. Läſst man geschmolzenes Selenium sehr langsam erkalten, so wird seine Oberfläche uneben, körnig, bleigrau, und ist nicht mehr spiegelnd. Der Bruch ist feinkörnig, matt, und die Masse ähnelt ganz einem Bruchstück von metallischem Kobalt. Umschmelzen und geschwindes Abkühlen zerstört dieses Ansehen, und giebt dem Selenium die vorhergenannten äuſseren Charaktere. Selenium ist wenig geneigt, eine krystallinische Form anzunehmen. Wenn es sich aus Hydro-

Bayerische
Staatsbibliothek
München

selenammoniak langsam absetzt, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne metallische Haut, deren obere Seite eben ist und eine hell bleigraue Farbe hat, wogegen die untere dunkelgrau und glimmerartig ist. Beide zeigen unter dem zusammengesetzten Vergrößerungsglase eine krystallinische Textur, die auf der oberen Seite unregelmäſsig ist; aber auf der unteren Seite kann man ziemlich deutlich rechtwinkelige, vierseitige, glänzende Flächen unterscheiden, welche wie Seiten von Cuben und Parallelepipiden aussehen. Sogar im Hydroselenammoniak schieſst Selenium auf den Seiten des Glases an, je nachdem es von der Einwirkung der Luft zerstört wird, und die Krystalle bilden eine dendritische Vegetation von prismatischen Krystallen mit zugespitzten Enden, an welchen jedoch keine näher bestimmte Form beobachtet werden kann.

Die Farbe dieses Körpers variirt sehr. Ich habe angeführt, daſs sie auf der schnell abgekühlten Oberfläche dunkel ist, ins Braune spielend, und daſs die Bruchfläche eine graue Farbe hat. Aus einer verdünnten Auflösung kalt gefällt, entweder durch Zink oder mit schweflichter Säure, ist sie zinnoberroth; wird der rothe Niederschlag gekocht, so nimmt er eine schwarze Farbe an, backt zusammen und wird schwerer. Wenn eine verdünnte Auflösung von Selensäure in Wasser mit schweflichter Säure oder mit schweflichtsaurem Ammoniak, in einem zur Hälfte angefüllten gläsernen Gefäſse gemengt, dem Tageslichte ausgesetzt wird, so bekleidet sich die Oberfläche der Flüssigkeit, durch die reducirende Einwirkung der schweflichten Säure, mit einem glänzenden, dünnen Häutchen, das nach einigen Tagen eine goldgelbe Farbe und vollkommenen Metallglanz erhält. Wird es auf Papier oder Glas gesammelt, so ähnelt es einer blassen Vergoldung, so wie man sie erhalten würde, wenn ein Blatt von unächtem Golde darauf gelegt wäre.

Reibt man Selenium zu Pulver, so wird dieses dunkelroth, aber es backt an einigen Stellen leicht zusammen, nimmt vom Reiben des Pistills Politur an, und

Bayerische Staatsbibliothek München

wird grau, so wie es geschieht, wenn Wismuth und Antimon pulverisirt werden. In dünnen Lagen ist Selenium durchsichtig, mit einer schönen und dunkelrubinrothen Farbe. Es wird in der Wärme weich, ist bei + 100° halbflüssig und schmilzt bei einigen wenigen Graden darüber gänzlich. Es bleibt während der Abkühlung lange weich, und kann dann, so wie Siegellack, in langen, schmalen, zu einem bedeutenden Grade biegsamen Dräthen ausgezogen werden, welche, wenn man sie etwas breit und zugleich etwas dünn auszieht, die Durchsichtigkeit am besten zeigen. Der Drath ist, im zurückprallenden Lichte, grau und metallglänzend; im Durchsehen ist er klar und rubinroth.

Wird Selenium bis nahe ans Rothglühen in einem Destillationsapparate erhitzt, so geräth es ins Kochen und verwandelt sich in ein Gas von einer sehr gelben Farbe, die jedoch weniger dunkel, als die des Schwefelgases, aber dunkeler, als die des Salzsäure-Superoxyduls, ausfällt. Das Gas condensirt sich im Halse der Retorte zu schwarzen Tropfen, welche zusammenfließsen, ganz so wie es geschieht, wenn Quecksilber destillirt wird.

Erhitzt man Selenium in der offenen Luft, oder in weiten Gefäſsen, worin das Selengas von der von Auſsen eindringenden Luft abgekühlt und condensirt werden kann, so setzt es sich in der Form eines zinnoberrothen Pulvers ab, und bildet eine den Schwefelblumen analoge Masse. Noch vor dem Absetzen hat es das Ansehn eines rothen Rauchs, der keinen merklichen Geruch hervorbringt. Der Rettiggeruch stellt sich nicht eher ein, als wenn die Hitze so hoch gestiegen ist, daſs eine Oxydation statt findet.

Selenium leitet nicht den Wärmestoff. Man kann es zwischen den Fingern halten und es ein Paar Linien davon an der Lichtflamme schmelzen, ohne daſs man die Hitze empfindet. Es leitet auch die Elektricität nicht. Als ich gegen den Conductor einer Elektrisirmaschine ein Stück Selenium, einen Zoll an Länge und von dem Diameter einer Linie, so hielt, daſs es den Conductor berührte, so gab dieser $\frac{3}{4}$ Zoll lange Funken, so oft ein Ab-

leiter mit einer messingenen Kugel gegen den Conductor geführt wurde. Elektrische Schläge wurden durch dasselbe Stück Selenium mit einem langen Zischen entladen, und wenn der Schlag stark war, so lief ein Funken über die Oberfläche des Seleniums und machte die Entladung; aber wenn es irgend einen kürzeren Weg als über die Oberfläche des Seleniums gab, so nahm der Funke immer diesen kürzeren Weg, auch wenn der Unterschied unbedeutend war; es scheint also die elektrische Entladung dadurch nicht erleichtert zu werden, daſs der Schlag über die Oberfläche des Seleniums ging, so wie es mit Wasser, Goldpapier u. m. a. geschieht. Dagegen habe ich durch Reiben des Seleniums keine so deutliche Spuren von Elektricität erregen können, daſs dieses zu den idioelektrischen Körpern gerechnet werden könnte.

Selenium ist nicht hart, wird vom Messer geritzt, ist zerbrechlich wie Glas und leicht zu pulverisiren.

Sein eigenthümliches Gewicht fand ich in mehreren verschiedenen Wägungen = 4,3 bis 4,32; es ist übrigens schwer, das eigenthümliche Gewicht zu bestimmen, weil das Selenium inwendig so leicht mit Blasen angefüllt sein kann. Langsames Erkalten und ein körniger Bruch verändert das eigenthümliche Gewicht nicht.

Das Selenium hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff. Wird es in der Luft erhitzt, ohne von einem brennenden Körper getroffen zu werden, so verfliegt es, ohne sich zu oxydiren; aber wird es von der Flamme getroffen, so giebt es der äuſseren Kante der Flamme eine schöne, reine azurblaue Farbe, und das Selenium verfliegt mit einem starken Rettiggeruch, welcher, wenn er sehr concentrirt ist, zugleich etwas vom Geruche verdorbener Kohlrüben hat.

Der riechende Stoff ist ein gasförmiges Oxyd des Seleniums, welches ich jedoch nicht rein und ohne Beimischung von atmosphärischer Luft habe darstellen können. Da diesem Oxyd die Eigenschaft, sich mit andern oxydirten Körpern zu verbinden, zu fehlen scheint, so ge-

hört es, so wie das Kohlenoxyd, zur Klasse der Suboxyde. Ich werde anführen, was ich davon weiſs.

Selenoxyd. Wenn Selenium in einer mit atmosphärischer Luft angefüllten Florentiner Flasche erhitzt wird, so wird es zum Theil oxydirt, ohne jedoch zu brennen, und die in der Flasche befindliche Luft erhält einen starken Rettiggeruch. Wird diese Luft mit ein wenig Wasser gewaschen, so erhält dieses den Geruch des Gases, mit der Eigenschaft, aufs Lackmuspapier wie Säure schwach zu reagiren, und von Schwefelwasserstoffgas mit gelber Farbe niedergeschlagen zu werden. Diese letzteren Eigenschaften rühren jedoch von einem Antheil Selensäure her; denn wenn das Gas in der Flasche mit neuen Portionen Wasser geschüttelt wird, erhalten sie seinen Geruch, ohne weder zu reagiren, noch von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen zu werden. Das Selenoxydgas ist übrigens bloſs in geringem Grade in Wasser auflöslich und giebt diesem gar keinen Geschmack. Wenn man Schwefelselenium in Königswasser auflöst, so daſs die Salpetersäure noch vor beendigter Auflösung zerstört wird, so entwickelt sich dieses Gas, während die Selensäure vom Schwefel reducirt wird; die Flüssigkeit füllt sich mit einer rothen Trübung von reducirtem Selenium, und es entwickelt sich der Rettiggeruch. Werden Selensäure und Selenium zusammengemischt und erhitzt, so erhält man auch eine Portion von diesem Gase; aber das Meiste wird unverändert sublimirt. Ich habe nicht versucht, beide zugleich durch eine glühende Röhre streichen zu lassen, wobei vermuthlich die Zersetzung vollständiger erfolgen würde.

Das Selenoxyd, gasförmig durch Auflösungen von ätzenden Alkalien geleitet, giebt diesen Rettiggeruch; aber es wird von diesen nicht in gröſserer Menge, als von Wasser, absorbirt, und verändert nicht die Pflanzenfarben.

Selensäure. Erhitzt man Selenium in einer mit Sauerstoffgas angefüllten Florentiner Flasche, so verfliegt

es, ohne sich zu entzünden, und das Sauerstoffgas nimmt Rettiggeruch an, eben so wie es geschieht, wenn der Versuch in atmosphärischer Luft gemacht wird. Erhitzt man aber Selenium in einer kleinen gläsernen Kugel, z. B. vom Durchmesser eines Zolls, durch welche man einen Strom Sauerstoffgas langsam gehen läfst, so entzündet es sich gerade wenn es ins Kochen geräth, und brennt mit einer wenig leuchtenden, an der Basis weifsen, aber an den Kanten und an der Spitze bläulich-grünen Flamme, wobei Selensäure gebildet und sublimirt wird. Das Selenium verbrennt dabei ohne Rückstand. Das überflüssig zugeführte Gas erhält jedoch auch bei dieser Gelegenheit einen Rettiggeruch.

Uebergiefst man Selenium mit Salpetersäure und erwärmt das Gemenge, so löst sich das Selenium mit ziemlicher Lebhaftigkeit auf; aber in der Kälte wirken sie wenig auf einander. Das Selenium backt während der Auflösung zusammen. War es gepulvert, so schmilzt es gegen das Ende der Operation, wenn die Flüssigkeit im concentrirten Zustande gekocht wird, zu einem schwarzen Tropfen, welcher durch die Gasentbindung an der Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird.

Läfst man die gesättigte saure Flüssigkeit langsam erkalten, so schiefsen darin grofse prismatische Krystalle an, die der Länge nach gestreift sind und dem Salpeter ähneln. Diese sind Selensäure.

Wird Selenium in Königswasser aufgelöst, so geht die Auflösung geschwinder, aber man erhält dieselbe Säure; auf diese Art kann man also keine höhere Oxydationsstufe des Seleniums erhalten. Auch wenn Selensäure mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd versetzt wird, erfolgt keine höhere Oxydationsstufe, sondern es entwickelt sich Sauerstoffgas, und man erhält schwefelsaures und selensaures Manganoxydul. Dampft man die saure Auflösung von Selensäure in einer Retorte ab, so verfliegt zuerst die Salpetersäure mit der Salzsäure und die Selensäure bleibt, in Form einer weifsen Salzmasse, die sich bei fortwährendem Erhitzen zu sublimiren anfängt, in der

Retorte zurück. Sie schmilzt dabei nicht, sondern sie schrumpft nur da ein wenig zusammen, wo sie von der Hitze getroffen wird, und verwandelt sich darauf in Gas. Ich habe die Temperatur nicht bestimmen können, wobei dieses statt findet; aber es geschieht bei einer Hitze von einigen Graden unter der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure destillirt; wenn sie also beide auf einmal erhitzt werden, so wird die Selensäure zuerst sublimirt, und noch vor Beendigung dieser Sublimation fängt die Schwefelsäure an sich zu verflüchtigen. Das von Selensäure gebildete Gas ist dunkelgelb von Farbe, etwas bleicher als das Gas des Seleniums allein, und kann dem Ansehen nach nicht vom Salzsäure-Superoxydul unterschieden werden.

Das selensaure Gas condensirt sich, auf kälteren Theilen des Apparats, in langen, vierseitigen Nadeln, die in einer Retortenkugel von einiger Gröſse, bis zu der Länge von ein Paar Zoll, erhalten werden können. Wird die Stelle des Apparats, wo sich die Säure condensirt, in einer ziemlich starken Hitze erhalten, so legt sich die Säure darauf als eine dichte, halbgeschmolzene und halbdurchsichtige Rinde an.

Gleich nach dem Herausnehmen aus dem Apparate hat die Selensäure ein besonderes trockenes Ansehen und einen eigenen Glanz. Läſst man sie an der offenen Luft stehen, so erhält die Oberfläche der Krystalle ein mattes Ansehen, und sie hängen sich an einander, ohne jedoch feucht zu werden. Dieses scheint davon herzurühren, daſs die Säure sich mit Wasser aus der Luft zu wasserhaltiger Säure verbindet, ganz so wie es mit geschmolzener Boraxsäure geschieht. Es ist sogar schwer, eine Portion Selensäure so schnell zu wägen, daſs sie nicht während dieser Operation eine hinreichende Menge Wasser angezogen hätte, um das Resultat unrichtig zu machen. Erhitzt man nachher die Säure, so entweicht das Wasser noch lange vor dem Sublimiren der Säure. Die Selensäure hat einen rein sauren Geschmack, der ein brennendes Gefühl auf der Zunge zurückläſst. Die gas-

förmige Säure hat den allgemeinen, stechenden Geruch der Säuren, ohne dabei etwas Eigenthümliches zu besitzen welches sie vor anderen auszeichnet. Sie ist in Wasser leicht auflöslich, und wird beinahe in allen Proportionen vom siedendheifsem Wasser aufgelöst. Eine gesättigte, kochendheifse Auflösung von Selensäure in Wasser, schiefst beim schnellen Abkühlen in kleinen Körnern an. Bei einer weniger schnellen Abkühlung bildet sie streifige Prismen; diese sind wasserhaltige Selensäure. Während eines allmähligen Eintrocknens, giebt sie eine Menge sternförmiger Figuren von concentrischen Strahlen. Die Selensäure wird ebenfalls leicht und in grofser Menge vom Alkohol aufgelöst. Destillirt man eine concentrirte Auflösung von Selensäure in Alkohol, so wird ein wenig Selenium reducirt, und das Destillat besitzt einen deutlichen Aethergeruch, der zwischen dem von Schwefelsäure-Aether und Salpetersäure-Aether liegt, obgleich es in meinen Versuchen so wenig davon enthielt, dafs sich bei der Sättigung des Destillats mit salzsaurem Kalk, kein Aether abscheiden liefs. Es blieb Selensäure in fester Form in der Retorte zurück. Versetzt man die Auflösung von Selensäure in Alkohol mit Schwefelsäure und destillirt das Gemenge, so geht Spiritus über, welcher einen flüchtigen Stoff von einem ganz unerträglichen Geruch, aufgelöst, enthält. Es reducirt sich dabei ein bedeutender Theil von Selenium. Der widerliche Geruch des Destillats hat mich gehindert, es näher zu untersuchen. Es wird ohnedies nicht in jeder Operation in gleicher Menge hervorgebracht.

Selensäure und Salzsäure (Selenium und Chlor). Es scheint nicht, als hätte die Selensäure eine besondere Verwandtschaft zu wasserhaltigen Säuren, weil die flüchtigeren davon abdestillirt werden können, und weil die Selensäure von den weniger flüchtigen sich abdestilliren läfst, ohne dafs dabei irgend eine Erscheinung eintritt, die auf etwas anders als auf eine mechanische Mischung hindeutet. Dagegen hat die Selensäure mit vielen anderen Säuren die gemeinschaftliche Eigenschaft, mit wasserfreier Salzsäure zu einer eigenen Doppelsäure von gleicher Be-

schaffenheit mit derjenigen, die von der Salzsäure in Verbindung mit Phosphorsäure oder Kohlensäure erhalten wird, verbunden werden zu können.

Wenn Selenium in eine an einer Barometer-Röhre ausgeblasene gläserne Kugel hineingelegt wird, wodurch man Salzsäure-Superoxydul leitet, so nimmt das Selenium das Gas auf, wobei es sich erhitzt und zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Während daſs mehr und mehr vom Salzsäure-Superoxydul hineingeleitet wird, verwandelt es sich zu einer festen, weiſsen Masse, die aus Salzsäure und Selensäure besteht. Erhitzt man diese, so schrumpft sie, ohne zu schmelzen, zusammen, und verwandelt sich darauf in ein gelbes, dem selensauren Gase völlig ähnliches Gas, und wird nachher auf kälteren Theilen des Apparats, in Form von kleinen, feinen Krystallen, condensirt. Wenn während einer fortgesetzten Sublimation sich mehr absetzt und die Masse warm wird, so bildet sie eine halbgeschmolzene, weiſse Masse, die während der Abkühlung Risse bekömmt. Sie löst sich mit Entwickelung von Wärme, und bisweilen mit einem kleinen Aufbrausen, in Wasser auf, wobei ich zu finden glaubte, daſs sich ein permanentes Gas entwickelt; jedoch fand dies immer nur in so geringer Menge statt, daſs ich nichts über die Natur dieser kleinen Luftblasen habe bestimmen können. Die Auflösung in Wasser ist klar, farbenlos, ohne Geruch, und scharf sauer.

Wird die trockene Doppelsäure mit mehr Selenium versetzt, so erhält sie sogleich eine gelbe Farbe auf der Stelle, wo sich beide berühren, und beim Erwärmen verbinden sie sich zu einer dunkelgelben, durchscheinenden Flüssigkeit, welche destillirt werden kann, aber die viel weniger flüchtig als die Doppelsäure ist. Sie sinkt im Wasser und erhält sich darin eine Weile flüssig; sie wird jedoch endlich zersetzt, es werden Selensäure und Salzsäure im Wasser aufgelöst, und Selenium bleibt zurück, indem es die Form der eingelegten Masse behält. Es ist jedoch schwer, die Salzsäure vom zurückbleibenden Selenium zu trennen, und es ist mir immer so gegangen, daſs, nachdem ich diesen Rückstand zerrührt, sogar mit kochendem

Wasser gewaschen und ihn mit dem Filtrum getrocknet hatte, dieses von der Einwirkung der Salzsäure ganz mürbe wurde.

Die Zusammensetzung der Selensäure konnte nicht direct ausgemittelt werden, aber durch die Bestimmung des Salzsäuregehalts in der Doppelsäure, die ich so eben beschrieben habe, habe ich sie mit ziemlicher Sicherheit finden können. 100 Theile Selensäure enthalten 28,730 Theile Sauerstoff, und 100 Theile Selenium nehmen 40,33 Theile Sauerstoff auf.

Bei einem Versuche, die Doppelsäure mit Selenium zu sättigen, bis daſs sie in der Wärme nichts mehr auflöste, fand ich, daſs die Doppelsäure noch 3mal so viel Selenium aufzunehmen fähig ist, als sie vorher enthält. Ich zerlegte eine gewogene Portion davon mit Wasser, und wog das unaufgelöst zurückgebliebene Selenium. Es überstieg um ein Weniges, 3mal das in dem vom Wasser aufgelösten Theile sich befindliche; aber es fand sich, wenn nach dem Trocknen das Filtrum gewogen werden sollte, daſs dieses, wie gewöhnlich, von der Einwirkung der Salzsäure, die sich nicht durch Auswaschen völlig entfernen lieſs, mürbe geworden war. Wenn also diese Verbindung ein salzsaures Selenoxyd, und nicht eine Auflösung von Selenium in salzsaurem Selenoxyd ist, so ist das Selenium in diesem Oxyde nur mit $\frac{1}{4}$ so viel Sauerstoff verbunden, als in der Säure.

Die Selensäure wird sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege sehr leicht reducirt. Mischt man eine Auflösung von Selensäure mit Salzsäure, so wird sie nicht davon verändert, und es bildet sich kein Salzsäure-Superoxydul. Setzt man in die Auflösung ein Stück Zink oder polirtes Eisen, so erhält dieses augenblicklich eine Kupferfarbe, und Selenium wird allmählig in rothen, braunen oder schwarzgrauen Flocken niedergeschlagen, je nachdem der Niederschlag in höheren oder niedrigeren Wärmegraden geschah. Wird die flüssige Selensäure mit Schwefelsäure gemischt, und legt man in diese Auflösung ein Stück Zink, so geschieht das Niederschlagen nur sehr lang-

sam, und der Niederschlag enthält etwas Schwefel. Hält die Flüssigkeit etwas Schwefel oder Arsenik aufgelöst, so wird das Selenium äufserst langsam gefällt. Das auf Eisen niedergeschlagene Selenium läfst, wenn es destillirt wird, gewöhnlich eine Portion Selenium zurück.

Die beste Methode, Selenium aus Selensäure oder selensauren Salzen niederzuschlagen, ist, die Flüssigkeit mit Säure zu versetzen und nachher schweflichtsaures Ammoniak zuzusetzen. Es entsteht dabei eine Portion freie, schweflichte Säure, durch welche das Selenium nach einer Weile reducirt zu werden anfängt. Die Flüssigkeit ist Anfangs klar, fängt nachdem an gelb zu werden, wird trübe, erhält darauf zinnoberrothe Farbe, und setzt nach 12 Stunden rothe Flocken ab. Das Selenium wird jedoch in der Kälte nicht völlig ausgefällt; um es so vollständig wie möglich zu fällen, mufs man die Flüssigkeit kochen, und zwar mufs dieses Kochen eine halbe Stunde fortgesetzt werden, während von Zeit zu Zeit schweflichtsaures Ammoniak zugesetzt wird. Der während des Kochens sich bildende Niederschlag ist dunkelgrau, beinahe schwarz.

Befindet sich in der Flüssigkeit, die mit schweflichter Säure niedergeschlagen werden soll, Salpetersäure, so erhält man zwar einen Niederschlag, aber das Meiste bleibt in der Auflösung zurück, bis dafs die Salpetersäure von der schweflichten Säure zersetzt worden ist. In einem solchen Falle ist es am besten, die Flüssigkeit mit Salzsäure zu versetzen und behutsam abzudampfen, damit die Salpetersäure zersetzt und verflüchtigt wird, das trockene Salz aufgelöst und das Niederschlagen mit schweflichter Säure vorgenommen werden kann.

Ich habe schon angeführt, dafs, wenn Selensäure mit Kali gesättigt, das Salz mit Salmiak gemischt und erhitzt wird, sich selensaures Ammoniak bildet, welches von der Hitze zersetzt wird und Selenium zurückläfst. Man verliert aber bei dieser Operation immer ein wenig Selenium, welches als Säure mit der überdestillirten Flüssigkeit übergeht; und es geschieht bisweilen, dafs die in der Re-

torte sich befindliche obere Salzschicht unzersetzte Selensäure enthält, so daſs die Auflösung dieser Salzmasse beim Kochen mit schweflichtsaurem Gas niedergeschlagen wird. Ich habe zugleich immer bei dieser Reduction bemerkt, daſs sich eine selenhaltige Gasart bildet, die in der Vorlage von der Luft zersetzt wird, und Selenium sowohl auf der Oberfläche der Flüssigkeit, als auf der inwendigen Seite des Glases absetzt. Vermuthlich ist es Selenwasserstoff. Die Quantität ist auf jeden Fall sehr gering. Enthält das auf diese Weise zur Reduction bestimmte Salz Arsenik, so findet sich etwas davon mit dem Selenium gemengt, und die sich während der Reduction entwickelnden Gase haben einen starken Knoblauchgeruch.

Selenwasserstoff. Wird Selenium mit Kalium zusammengeschmolzen und die Masse mit Wasser übergossen, so wird sie ohne alle Gasentwickelung zur dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst; diese ist Selenkalium. Mischt man die Flüssigkeit mit Salzsäure, so schlägt sich eine Portion Selenium nieder, und die Flüssigkeit erhält einen Geruch von Schwefelwasserstoff; aber es entsteht kein Aufbrausen, wenn die Auflösung nicht stark concentrirt ist.

Wird Selenkalium, anstatt in Wasser gelegt zu werden, in einem Destillationsapparate mit Salzsäure übergossen, so schwillt die Masse auf und färbt sich roth; es scheidet sich viel Selenium in losen Flocken ab, und Selenwasserstoffgas entwickelt sich. Dieses wird auch erhalten, wenn Seleneisen in Salzsäure aufgelöst wird. Fängt man dieses Gas über gekochtem Wasser auf, so wird es davon nach und nach völlig aufgelöst. Das Wasser erhält davon keine Farbe; aber nach einer Weile zeigt sich darin eine geringe röthliche Trübung, die von einer Portion Selenium herzurühren scheint, welches die im Wasser enthaltene Luft, die das Selenwasserstoffgas zersetzte, aus diesem ausgeschieden hat. Das mit Selenwasserstoffgas angeschwängerte Wasser schmeckt hepatisch, röthet das Lackmuspapier und färbt die Haut rothbraun, und der dadurch entstandene Flecken kann nicht weggewaschen werden. An der Luft wird es allmählig von oben an trübe, färbt sich roth und

setzt Selenium in leichten Flocken ab. Salpetersäure, in geringer Menge zugesetzt, zerstört den Selenwasserstoff nicht, und das Wasser behielt, in meinen Versuchen, noch 12 Stunden, nachdem ich diese Säure zugesetzt hatte, die Eigenschaft, Metallsalze niederzuschlagen. Selenwasserstoffgas dampft nicht so leicht vom Wasser ab, wie Schwefelwasserstoff; daher kommt es, daſs das Wasser einen weit unbedeutendern Geruch von Selenwasserstoffgas als von Schwefelwasserstoffgas erhält. Ein mit der Hälfte seines Volumens Selenwasserstoffgas angeschwängertes Wasser, riecht sehr schwach. Ich habe übrigens nicht bestimmt, bis zu welchem Grade dieses Gas in Wasser auflöslich ist; aber aus dem schon Angeführten scheint zu folgen, daſs das Wasser mehr davon aufnimmt als vom Schwefelwasserstoffgase.

Alle Metallsalze, auch die von Zink und Eisen, wenn sie neutral sind, werden von einem Wasser, das mit Selenwasserstoff angeschwängert ist, niedergeschlagen. Die Niederschläge sind im Allgemeinen schwarz oder dunkelbraun, und nehmen metallischen Glanz an, wenn sie mit einem polirten Blutstein gestrichen werden. Hievon machen jedoch die Niederschläge von Zink, Mangan und Cerium Ausnahmen; diese sind fleischroth.

Selenwasserstoffgas wird durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Luft und des Wassers leichter, als Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Trifft es einen feuchten Körper, so wird er sogleich von seinem Wasser absorbirt und giebt, nach wenigen Augenblicken, eine zinnoberrothe Farbe, wenn der Wasserstoff von der Luft oxydirt wird. Das bei dieser Gelegenheit abgesetzte Selenium dringt so in poröse, besonders organische Stoffe ein, daſs es nicht mehr mechanisch abgeschieden werden kann. Ein Stück nasses Papier wird von der rothen Farbe durchdrungen; diese Farbe dringt in ein nasses Stück Holz etwas hinein, und es fand sich, daſs sogar ein Stück von einer dünnen Cautschukröhre, die bei einem Versuche, Selenwasserstoffgas zu bereiten, angewandt wurde, nach beendigtem Versuche queer durch die ganze Masse roth geworden war.

Auf die Luftröhre und die Organe des Athemholens bringt Selenwasserstoffgas sehr heftige Wirkungen hervor, von denen es scheint, als wenn sie leicht gefährlich werden können. Seine Wirkung auf die Nase ist zuerst ein Geruch, dem des Schwefelwasserstoffgases vollkommen ähnlich; aber kaum hat man Zeit gehabt, diesen zu fühlen, so verbreitet sich ein peinliches, stechendes und zusammenziehendes Gefühl über alle Stellen der inneren Haut der Nase, die vom Gas getroffen sind. Dieses Gefühl gleicht sehr demjenigen, welches von kieselhaltigem, flufssaurem Gas hervorgebracht wird; aber es ist unendlich gewaltsamer. Die Augen werden augenblicklich roth; der Geruch ist gänzlich verschwunden; und bei meinem ersten Versuche, den Geruch dieses Gases kennen zu lernen, als eine Gasblase, vielleicht nicht gröfser als eine Erbse, in eines der Nasenlöcher hereingekommen war, hatte ich für mehrere Stunden so gänzlich den Geruch verloren, dafs ich ohne das geringste Gefühl das stärkste Ammoniak unter die Nase halten konnte. Der Geruch kam nach 5 bis 6 Stunden wieder; aber ein sehr heftiger und beschwerlicher Schnupfen hielt in zwei Wochen an.

Ein anderes Mal, als ich diese Gasart bereitete, und der Apparat nicht völlig dicht hielt, wodurch ein unbedeutender hepatischer Geruch sich um ihn verbreitete, trug ich den Apparat unter den Rauchfang im Laboratorium. Ich fühlte darauf ein schwaches Stechen in der Nase, erhielt rothe Augen und einen gelinden Schnupfen, aber in unbedeutendem Grade. Es stellte sich dagegen nach einer halben Stunde ein sehr peinlicher, trockener Husten ein, der von Zeit zu Zeit wiederkam. Dieses dauerte mehrere Tage mit einem geringen Aufhusten, wobei der schleimige Stoff ganz so schmeckte, wie eine kochende Auflösung von Sublimat riecht. Diese Symptome wurden aber durch ein über die Brust gelegtes Zugpflaster vertrieben. Ich glaube inzwischen versichern zu können, dafs die Quantität Selenium, welche bei diesen beiden Gelegenheiten auf meine Organe des Athemholens wirkte, kleiner gewesen war, als es von irgend einem anderen schädlichen Kör-

per erfordert wird, um merkliche Wirkungen hervorzubringen.

Um die Zusammensetzung von Selenwasserstoff zu bestimmen, leitete ich Selenwasserstoffgas durch eine Auflösung von essigsaurem Silberoxyd, welches vorher durch Kochen von atmosphärischer Luft befreit war. Der dabei gebildete Niederschlag wurde eingesammelt, mit kochendem Wasser wohl gewaschen, und bei einer Temperatur getrocknet, die + 100° weit überstieg.

Durch Analyse dieses Niederschlags fand ich, dafs 100 Theile des Silbers sich mit 36,78 Theilen Selenium verbunden hatten, und da das Silber 7,898 Theile Sauerstoff aufnimmt, so müssen diese bei der Reduction 0,836 Theile Wasserstoff aufgenommen haben. Der Selenwasserstoff hat also demzufolge eine völlig gleichförmige Zusammensetzung mit Schwefelwasserstoff.

Das Selenwasserstoffgas bestehet, dieser Untersuchung nach, in 100 Theilen aus 97,56 Theilen Selenium und 2,44 Theilen Wasserstoff.

Schwefelselenium. Selenium kann in allen Verhältnissen mit Schwefel verbunden werden. Ein geringer Zusatz von Schwefel, z. B. 1 pro Cent, macht es leicht flüssiger, röther von Farbe, und durchsichtig. So lange das Gemenge sich heifs erhält, ist es undurchsichtig, schwarz und wenig flüssig. Im Abkühlen bildet es, so wie der Schwefel, eine dünnere Flüssigkeit; es wird dabei dunkelroth und durchsichtig, und erhält sich so nach der Abkühlung. Wird, anderer Seits, ein Theil Selenium mit 100 Theilen Schwefel gemischt, so verbinden sie sich vollkommen, und der Schwefel erhält eine schmutzige, orangegelbe Farbe. Kleinere Quantitäten Schwefel, die dem Schwefelselenium beigemengt werden, vermindern seine Durchsichtigkeit nach der Abkühlung nicht, aber sie geben ihm eine blassere Farbe. Es wird undurchsichtig von vielem zugesetzten Schwefel.

Die einzige mir bekannte Methode, eine bestimmte Verbindung zwischen Schwefel und Selenium zu erhalten, ist eine Auflösung von Selensäure, mit Schwefelwasser-

stoffgas niederzuschlagen. Die Flüssigkeit trübt sich, und erhält eine schöne citronengelbe Farbe; aber das Schwefelselenium setzt sich sehr langsam ab. Wird ein wenig Salzsäure zugesetzt, so schlägt es sich leichter nieder, und wenn das Gemenge warm gemacht wird, sammelt sich der Niederschlag zu einem feuerrothen, elastisch zusammenhängenden Körper. Das auf diese Art erhaltene Schwefelselenium schmilzt sehr leicht. In der Siedhitze backen einzelne Stücke davon zusammen, ohne jedoch zu zerfließen, und bei einigen Graden darüber kommt es in Fluß. Bei einer noch höheren Temperatur kocht es und destillirt über. Nach der Abkühlung ist es dann gelblichroth, durchsichtig, und ähnelt geschmolzenem Auripigment.

Schwefelselenium wird von Salpetersäure nur langsam, aber leicht von Königswasser zersetzt. Der unaufgelöste Schwefel hat hie und da röthliche Flecken, und behält das Selenium sehr lange zurück; aber sobald er in der concentrirten, sauren Flüssigkeit schmilzt, und nach der Abkühlung eine gelbe Farbe annimmt, so ist er von Selenium frei. Schwefelselenium wird von ätzenden, feuerfesten Alkalien und von Hydrothionalkali aufgelöst. Die Auflösung ist dunkelgelb. Säuren schlagen Schwefelselenium nieder.

Wird Schwefelselenium in offenem Feuer erhitzt und angezündet, so riecht es zuerst nach schweflichter Säure, und zu diesem mischt sich nachher ein Rettiggeruch, der zuletzt vorwaltend wird. Ist nur eine geringe Menge Sauerstoff da, so entwickelt sich eine nach Rettig riechende schweflichte Säure, und es wird Selenium sublimirt.

Das Schwefelselenium ist in der Zusammensetzung mit der Selensäure proportional. 100 Theile Selenium nehmen darin $80\frac{3}{4}$ Theile Schwefel auf. Ob sich das Selenium mit dem Schwefel in anderen Proportionen verbinden kann, ist noch unbekannt.

P h o s p h o r s e l e n i u m. Läßt man Selenium auf schmelzenden Phosphor fallen, so wird jenes aufgelöst, und

und die Auflösung senkt sich im Phosphor als rothe Streifen nieder; es kann Phosphorselenium in allen Verhältnissen vom schmelzenden Phosphor aufgelöst werden. Wird der Phosphor mit Selenium gesättigt, so erhält man eine leichtflüssige Verbindung, die nach der Abkühlung eine dunkle, ins Braune schillernde Farbe, vielen Glanz und glasigen, polirten Bruch hat. Hielt das Gemenge überschüssigen Phosphor, so kann ein im Maximum mit dem Selenium verbundener Phosphor davon überdestilliren, und dieser geht dann in rothen, nicht metallischen, halbdurchsichtigen Tropfen über. Abgekühlt ist die Masse braungelb von Farbe, und im Bruch krystallinisch.

Digerirt man Phosphorselenium mit Wasser, so wird eine geringe Menge Phosphor oxydirt, und das Wasser enthält Selenwasserstoff, riecht schwach hepatisch, trübt sich in der Luft und setzt Selenium ab. Wird die Verbindung mit einer Lauge von ätzendem Kali gekocht, so löst sie sich auf, und die Auflösung enthält phosphorsaures Kali und Selenkalium. In Berührung mit der Luft, setzt die Flüssigkeit Selenium ab, gerade so, wie es mit Selenkalium allein geschieht.

Selenkohlenstoff. Ich habe nicht zu untersuchen Gelegenheit gehabt, ob Selenium und Kohlenstoff mit einander verbunden werden können; aber aus einigen Erscheinungen, die sich zeigten, wenn eine Verbindung von Selenium mit Cyankalium mit verdünnter Salzsäure behandelt wird, bin ich veranlaſst zu glauben, daſs eine solche Verbindung wirklich statt findet, in welchem Fall sie mit dem Schwefelkohlenstoff analog sein dürfte.

Selenmetalle. Selenium verbindet sich als elektronegativer Körper mit den Metallen, die gegen dasselbe elektropositiv sind, wobei es mit den meisten eine ähnliche Feuererscheinung wie der Schwefel hervorbringt, obgleich sie an Intensität etwas schwächer ist. Daſs nicht immer Feuer entsteht, rührt bei dem Selenium, eben so wie bei dem Schwefel, davon her, daſs mehrere Metalle, und öfters diejenigen, welche die stärkste Feuererscheinung her-

vorbringen müſsten, eine so hohe Temperatur zur Verbindung erfordern, daſs das Selenium abdestillirt, ehe das Gemenge die Hitze erhalten hat, welche nöthig ist, wenn die Verbindung in einem oder einigen wenigen Augenblicken vor sich gehen soll. Dieses ist z. B. mit Eisen und Zink der Fall.

Selenmetalle haben beinahe dieselben äuſseren Kennzeichen, wie die geschwefelten Metalle. Die meisten derselben haben ein metallisches Ansehen, schmelzen leichter als die Metalle selbst, und wenn sie in offenem Feuer stark erhitzt werden, verbrennt Selenium nur langsam mit schwacher, azurblauer Flamme und Rettiggeruch. Es ist schwerer, das Selenium durch Röstung zu vertreiben, als den Schwefel, was offenbar von der weit geringeren Brennbarkeit des Seleniums herrührt. Die Selenmetalle werden von Salpetersäure, obgleich etwas langsamer wie das Selenium allein, aufgelöst; einige, z. B. Selenquecksilber, werden nur sehr langsam davon oxydirt.

Die Verbindungen des Seleniums mit den Metallen geschehen sehr deutlich in bestimmten Verhältnissen, wobei Selenium mit dem Schwefel gleichen Schritt zu gehen scheint. So kann z. B. Kupfer mit Selenium in zwei Verhältnissen verbunden werden. Die eine Verbindung wird gebildet, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit Selenwasserstoffgas niedergeschlagen wird; und die andere, wenn man diesen Niederschlag destillirt, wobei die Hälfte des Seleniums übergeht, und eine Verbindung zurückläſst, welche, so wie ich es weiterhin erwähnen werde, ebenfalls fossil gefunden wird, ganz so wie es sich unter gleichen Umständen mit Schwefel und Kupfer verhält. Die beste Methode, die Selenmetalle in ihren bestimmten Verbindungsstufen zu erhalten, ist ohne Zweifel, ihre Auflösungen mit Selenwasserstoffgas niederzuschlagen. Dann erst kommt das Verfahren, sie mit überschüssigem Selenium zu mischen, und den Ueberschuſs durch Destilliren zu entfernen.

S e l e n k a l i u m. Wird Selenium mit Kalium zusammengeschmolzen, so verbinden sich beide unter Feuer-

entwickelung, wobei ein kleiner Theil der Verbindung sublimirt wird. Das Selenkalium bildet einen geflossenen, stahlgrauen, metallischen Regulus, der sich leicht vom Glase trennen läſst und im Bruch krystallinisch ist. Dieser Regulus wird ohne Gasentwickelung und ohne Rückstand in Wasser aufgelöst, und die Auflösung ist dunkelroth, klarem Porterbier nicht unähnlich. Säuren entbinden daraus Selenwasserstoffgas, und schlagen Selenium nieder.

Wird Selenium mit einem Ueberschuſs von Kalium gemischt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die Masse wird von dem in Gasform verwandelten Ueberschuſs des Kaliums herausgeworfen. Wasser löst die Verbindung unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; aber die Auflösung hat auch jetzt eine rothe, obgleich mehr ins Weinrothe schillernde Farbe.

Selenium hat dieselbe Eigenschaft wie der Schwefel, sich mit den Radikalen der stärkeren Salzbasen zu eigenen Arten von Hepar zu verbinden; und diese Verbindungen sind an Geruch und Geschmack den Verbindungen des Schwefels mit den nämlichen Körpern in dem Grade ähnlich, daſs wenn ihre rothe oder dunkelbraune Farbe nicht einen leicht zu bemerkenden Unterschied machte, man sie, dem Geruch und Geschmacke nach, für Schwefelverbindungen würde ansehen können.

Wenn Selenium in Pulverform mit einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali gekocht wird, so löst es sich allmählig auf, und man erhält eine Flüssigkeit von so dunkelbrauner Farbe, daſs sie undurchsichtig ist. Sie hat einen völlig hepatischen Geschmack, dem von Schwefelleber ganz ähnlich. Säuren schlagen daraus Selenium nieder, und aus der filtrirten, klaren Auflösung wird von Schwefelwasserstoffgas eine Portion Selenium niedergeschlagen, ein Beweis, daſs sich bei dieser Auflösung eine Portion Selensäure zugleich gebildet hat. Bei dieser Gelegenheit wird also ein Theil des Kali's vom Selenium reducirt, auf dessen Kosten die Selensäure erzeugt wird; aber es entsteht hier nicht, wie beim Schwefel, eine niedrigere Säurungsstufe. Das reducirte Kalium bildet Selenkalium, es

ist aber nicht untersucht, in wie vielen Verhältnissen das Selenium dabei vom Kalium aufgenommen werden kann.

Wird Selenium in einem gläsernen Gefäfse mit kaustischem Kali zusammengeschmolzen, so verbindet es sich sehr leicht damit, und das Selenium wird durch Glühen davon nicht verflüchtiget. Die Verbindung ist an der Oberfläche dunkelbraun; aber die gegen das Glas liegende Seite hat eine zinnoberrothe Farbe. Die Verbindung besteht aus einer Mischung von selensaurem Kali mit Selenkalium, in welcher 2 Theile Kali reducirt werden und ein Theil in selensaures Kali verwandelt wird. Das Selenkalium wird in Wasser leicht aufgelöst, und zieht nur langsam aus der Luft Feuchtigkeit an.

Mischt man Selenpulver mit pulverisirtem basischen, kohlensauren Kali und erhitzt das Gemenge in einem Gasentwickelungsapparate, so wird die Kohlensäure ausgetrieben, es entsteht Selenkalium mit selensaurem Kali gemischt, und man erhält eine schwarze, angeschwollene, poröse Masse, die bei angehendem Glühen noch nicht schmilzt. Die abgekühlte Masse giebt ein braunes Pulver. Mit einer geringen Quantität Wasser übergossen, wird sie mit einer dunkelbraunen Bierfarbe aufgelöst. Von mehr zugesetztem Wasser wird ein Theil des Seleniums in zinnoberrothen Flocken niedergeschlagen, und die Flüssigkeit enthält eine niedrigere Stufe des Selenkaliums und bekömmt eine hellere Farbe. Hat man einen Ueberschufs von Selenium genommen, so braust das Alkali nicht mehr mit Säuren auf; aber ist das Alkali vorwaltend, so erhält sich das Selenium in der Auflösung, wenn Wasser zugesetzt wird.

Die Verbindungen des Seleniums mit Natrium sind gar nicht untersucht.

S e l e n a m m o n i u m. Kaustisches Ammoniak nimmt Selenium eben so wenig als Schwefel auf, und dieses geschieht weder wenn das Metall mit Ammoniakgas behandelt wird, noch wenn man es mit flüssigem ätzenden Ammoniak versetzt. Aber wird Selencalcium mit Salmiak gemischt und das Gemenge destillirt, so geht in die Vor-

lage eine rothe Flüssigkeit über, die stark hepatisch schmeckt, sich, ohne getrübt zu werden, mit Wasser mischen läſst, und die, in offener Luft sich selbst überlassen, Ammoniak ausdunstet und wiederhergestelltes Selenium von einer dunkelbleigrauen Farbe zurückläſst. Wird dieses Selenammonium mit vielem Wasser verdünnt und der Luft ausgesetzt, so wird es nach einer Weile trübe und ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückprallenden blaſsroth. Es dauert lange, ehe sich das Selenium völlig absetzt.

In welchen Verhältnissen das Selenium sich mit den Radikalen der Alkalien verbinden kann, ist, wie oben bemerkt worden, noch nicht untersucht; man sieht aber aus dem Angeführten, daſs es mit ihnen mehrere Verbindungsstufen einzugehen im Stande ist.

Selencalcium. Wenn Selenium mit reiner kaustischer Kalkerde gemischt und das Gemenge beinahe bis zum angehenden Glühen erhitzt wird, so verbinden sich diese beiden Körper, und man erhält eine schwarze oder dunkelbraune, zusammengesinterte Masse, die nach der Abkühlung weder Geschmack noch Geruch hat, und in Wasser unauflöslich ist. Gepulvert hat sie eine dunkelbraune Farbe und Säuren scheiden daraus Selenium in angeschwollenen, rothen Flocken ab, zum Beweis, daſs sie nicht eine bloſse mechanische Mischung von Kalk mit Selenium gewesen ist. Diese Verbindung ist Selencalcium in Maximum, mit selensaurer Kalkerde gemischt. Säuren entbinden daraus kein Selenwasserstoffgas, weil dieses von der gegenwärtigen Selensäure zersetzt wird.

Erhitzt man diese Verbindung bis zum Glühen, so giebt sie Selenium ab, und man erhält Selencalcium in Minimum von hellrothbrauner Farbe. Es bildet durch Reiben ein fleischrothes Pulver, und ist übrigens eben so unauflöslich und geschmacklos, wie das mit Selenium in Maximum verbundene Calcium. Mischt man eine Auflösung von salzsaurer Kalkerde mit einer Auflösung von Selenkalium, so erhält man einen fleischrothen Niederschlag, der dieselbe Verbindung ist.

Ich habe krystallisirtes Selencalcium erhalten, wenn

eine Auflösung von Kalkerde in Selenwasserstoff in einem unvollkommen zugepfropften Glase von der Luft allmählig zersetzt wurde. Die Flüssigkeit verlor ihre Farbe und es setzte sich Selencalcium an der Oberfläche ab. An den Seiten des Glases setzten sich kleine dunkelbraune, undurchsichtige Krystalle, die, so weit ich es wegen der geringen Gröfse derselben bemerken konnte, aus vierseitigen Prismen, mit queer abgeschnittenen Enden, bestanden. Die meisten hatten sich je 3 und 3 zusammengesetzt, mit einer Neigung gegen einander von 120°; bei einigen hatten sich sternförmige Figuren von 4 und 5 Strahlen gebildet. Die Flüssigkeit enthielt noch aufgelöste Kalkerde.

Die Salze von Baryt-, Strontian-, Talk-, Thonerde und den übrigen Erden, geben mit Selenkalium unauflösliche, fleischrothe Niederschläge, aus welchen Säuren Selenium abscheiden. Die mit Baryt- und Strontianerde behalten Selenium im Glühen zurück. Von den übrigen kann es durch Destillation verjagt werden.

Die auflöslichen Selenmetalle werden von der Luft zersetzt. Das elektropositive Metall oxydirt sich zu Alkali oder zu Erde, und das Alkali bleibt rein oder zum Theil kohlensauer in der Flüssigkeit zurück, indem das Selenium sich ausscheidet. Stand die Auflösung ruhig, so bildet das Selenium auf der Oberfläche eine graue, glänzende Haut, auf deren nach unten gekehrter Seite das Selenium krystallinisch erscheint. Ein selensaures Salz scheint nicht dabei zu entstehen. In hohen und schmalen Gefäfsen setzt sich das reducirte Selenium in Dendriten über der Flüssigkeit auf der dem Lichte zugekehrten Seite ab.

Hydroselensalze. Der Selenwasserstoff hat mit dem Schwefel- und dem Tellurwasserstoff die Eigenschaft gemein, dem Lackmuspapier eine rothe Farbe zu geben, und sich wie eine Wasserstoffsäure mit den Salzbasen verbinden zu können. Diese Verbindungen haben den Geruch und den Geschmack von Hepar, und können also

durch diese Kennzeichen von den entsprechenden Hydrothionsalzen nicht unterschieden werden. Sie sind von zweierlei Art. Entweder nimmt die Base nur so viel Selenwasserstoff auf als nöthig ist, um sie in ein Selenmetall zu verwandeln, wobei dann auch nur ein Selenmetall gebildet wird, oder sie nimmt noch einmal soviel Selenwasserstoff auf, und bildet eine Verbindung von Selenmetall in Minimum mit Selenwasserstoff, worin das Metall und der Wasserstoff gleichviel Selenium enthalten. Diese Salze geben der Haut, nach der ungleichen Intensität des Färbestoffs, eine schwarzbraune oder gelbe Farbe, die nicht abgewaschen werden kann.

Die Hydroselensalze sind farbenlos, sie färben sich aber roth in der Luft, indem der Wasserstoff sich oxydirt und ein Selenmetall, das doppelt so viel Selenium als das im Minimum erhält, gebildet wird. Diese Verbindungen sind noch nicht genau untersucht.

Die beste Art, die Hydroselensalze zu erhalten, ist, wenn man Seleneisen in Salzsäure auflöst und in einem kleinen Woulfischen Apparat das Gas in eine Auflösung der Base leitet, die damit gesättigt werden soll. Das Gas wird völlig aufgelöst, und man erleidet hierbei keinen solchen Verlust von uneingesogenem Gas, als wenn man Hydrothionsalze auf gleiche Weise bereitet. Ich habe nicht versucht, andere, als Hydroselenammonium und Hydroselencalcium, zu erhalten. Ich leitete Selenwasserstoffgas in eine Glocke über Quecksilber, die mit Ammoniakgas zur Hälfte gefüllt war. Als die Gase sich trafen, wurden sie in der Form eines weifsen Rauchs condensirt; dieser Rauch legte sich aufs Glas und bildete eine blafsrothe, nicht im geringsten krystallinische Masse. Ob diese Farbe von atmosphärischer Luft herrührte, die im Ammoniakgas eingemengt sein konnte, kann ich nicht entscheiden. Die Verbindung röthete sich geschwind in der Luft. Wasser löste sie mit dunkelrother Farbe auf.

Ich fand, als Selenwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung durch Kalkwasser geleitet wurde, dafs sich die Flüssigkeit zuerst trübte und ein fleischrothes Pulver ab-

setzte; sie wurde darauf klar, farbenlos und erhielt sich so, obgleich eine Quantität Selenwasserstoffgas nachher davon eingesogen wurde. Die erste Trübung rührte sehr deutlich von einer Zersetzung des Selenwasserstoffs, durch die im Kalkwasser enthaltene atmosphärische Luft, her. Die klare, farbenlose Flüssigkeit, die in einer Flasche war stehen geblieben, die ich als luftdicht zugepfropft ansah, fing nach ein Paar Tagen an von oben roth zu werden, ohne daſs sich die Flüssigkeit trübte, und dieses nahm zu, bis daſs sie durch ihre ganze Masse eine dunkelrothe Bierfarbe erhalten hatte. Nachdem dieses geschehen war, fing ein dunkelrothbraunes Häutchen sich an der Oberfläche zu bilden an, und dieses nahm zu, bis daſs nach Verlauf von 3 Wochen alles Selenium, in Form von Selencalcium, niedergeschlagen war, wovon ein Theil, auf der beim Selencalcium angeführten Weise, auf der inwendigen Seite des Glases in kleinen Krystallen anschoſs.

Sowohl Baryt- und Strontian-, als Talkerde, geben mit dem Selenwasserstoff auflösliche Verbindungen. Das Hydrat der Talkerde wird sehr leicht aufgelöst, wenn man es mit Wasser mischt, worin Selenwasserstoffgas geleitet wird. Hydroselenammoniak schlägt die Salze der übrigen Erden mit fleischrother Farbe, und die der Thonerde mit dunkelrother Farbe nieder.

Wird Selenium mit trockenem Cyankalium und Cyaneisen gemischt und geschmolzen, so entbindet sich Stickstoffgas mit etwas Selenkohlenstoff, und man erhält, nebst unauflöslichem Seleneisen, ein in Wasser auflösliches Selenio-Cyanur von Kalium. Die Auflösung enthält kein Eisen, und zur Syrupsdicke abgeraucht, setzt sie das wasserfreie Selenio-Cyanur in Krystallen ab, welche denen des Sulfo-Cyanurs ähnlich sind. Sie ertragen beim Ausschluſs der Luft eine höhere Temperatur. Von Säuren werden sie zersetzt und Selenium daraus gefällt. Was dabei aus dem Cyanogen wird, und welche Verbindungen daraus entstehen, ist noch nicht untersucht. Man weiſs nur, daſs das Selenio-Cyanur des Kaliums eben so

von Salzen mit schwächeren Basen, wie von freien Säuren, zerlegt wird.

Selenium hat endlich auch die Eigenschaft mit dem Schwefel gemein, in geschmolzenem Wachs und fetten Oelen aufgelöst zu werden; aber es wird nicht von den flüchtigen Oelen aufgenommen. Eine Auflösung von Selenium in Baumöl ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückprallenden ist sie bleichroth und hat ein unklares Ansehen. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft hat sie die Consistenz einer Salbe, und verliert im Gestehen ihre rothe Farbe; diese kommt aber wieder, wenn sie geschmolzen wird. Die Verbindung hat keinen hepatischen Geruch, und das Selenium hat bei dieser Auflösung keinen Theil des Oels zersetzt.

Selensaure Salze. Die Selensäure ist eine ziemlich starke Säure. Sie trennt das Silberoxyd von der Salpetersäure, und das Bleioxyd sowohl von der Salpetersäure als von der Salzsäure. Sie verjagt durch ihre geringere Flüchtigkeit sowohl Salzsäure, als Salpetersäure von stärkeren Basen; aber sie mufs dagegen, durch ihre eigene Flüchtigkeit, der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arseniksäure und der Boraxsäure weichen. Im Allgemeinen scheint sie in der Verwandtschaft der Arseniksäure nahe zu kommen, oder vielleicht dieser etwas nachzustehen. Ihre neutralen Salze mit alkalischer Base besitzen, so wie die phosphorsauren, arseniksauren und boraxsauren, die Eigenschaft, einen alkalischen Geschmack zu haben und alkalisch zu reagiren. Alle neutralen Salze mit anderen Basen sind unauflöslich oder wenigstens sehr schwerauflöslich. In diesen Salzen enthält die Selensäure zweimal soviel Sauerstoff als die Base, und ihre Sättigungs-Capacität ist = 14,37. Sie giebt saure Salze von zwei Sättigungsstufen; in der ersten nimmt die Base doppelt soviel Säure als im neutralen Salze auf, und diese Salze sind alle in Wasser auflöslich. Einige Basen, z. B. Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Kupferoxyd, bringen keine sauren Salze hervor. In den sauren Salzen der ersten

Sättigungsstufe, die ich der Kürze wegen Biseleniate nennen will, enthält die Säure viermal soviel Sauerstoff als die Base. Diejenigen, welche ein Alkali zur Basis haben, reagiren deutlich sauer, und man kann keine völlig neutrale Verbindung der Selensäure mit einem Alkali auf eine andere Weise erhalten, als wenn man Auflösungen des neutralen mit dem sauren Salze mischt, bis daſs die Flüssigkeit nicht mehr reagirt; aber im Abdampfen scheidet sich das saure Salz in Krystallen ab, und das sogenannte neutrale bleibt in der Auflösung zurück und reagirt alkalisch. In der höchsten Sättigungsstufe, die ich Quadriseleniat nennen will, ist die Base mit 8mal soviel Sauerstoff, als im neutralen, verbunden. Ich weiſs wenig mehr von dieser Klasse von selensauren Salzen, als daſs sie mit einigen Basen, besonders mit den Alkalien, wirklich existiren.

Die Selensäure ist im Gegentheil sehr wenig geneigt, basische Salze zu bilden; selbst mit solchen Basen, die mit anderen Säuren leicht basische Salze geben, z. B. mit Bleioxyd kann man durch Digestion mit kaustischem Ammoniak kein basisches, selensaures Salz erhalten, obgleich neutrales selensaures Bleioxyd sonst in der Destillation einen Theil seiner Säure verliert und ein basisches Salz zurückläſst. Mit Kupferoxyd giebt sie jedoch sehr leicht eine basische Verbindung. Ich habe aber nicht Gelegenheit gehabt, das relative Verhältniſs der Säure und der Basis in den basischen Salzen zu untersuchen.

Selensaure Salze sind öfters, wenn sie auch nur äuſserst gelinde gebrannt werden, einer partiellen Zersetzung unterworfen, und diese rührt von fremden, brennbaren Stoffen her, wovon sich gewöhnlich bei jeder Behandlung eine kleine Quantität, besonders vom Filtrirpapier, einmengen kann. Es wird ein kleiner Theil der Selensäure zersetzt, und Selenium bleibt in Verbindung mit dem Radikal der Basis zurück. Alkalische Salze werden dann mit einer röthlichen Farbe aufgelöst, und Säuren schlagen daraus Selenium nieder; und wenn die Erdsalze in Salzsäure aufgelöst werden, bleibt Selenium in

rothen Flocken unaufgelöst zurück. Dieser Umstand trifft nicht ein, wenn man das Salz vor dem Brennen mit ein wenig Salpeter mischt, dessen Säure dann vorzugsweise zersetzt wird.

Werden selensaure Salze, die entweder ein Alkali oder eine Erde zur Base haben, mit Kohlenpulver gemengt und erhitzt, so wird Selenium reducirt, aber es erhält sich in Verbindung mit dem Radikal der Base. Aus der Verbindung mit den eigentlichen Erden wird es im Glühen verjagt. Es entsteht bei diesen Zersetzungen keine Verpuffung.

Die Selensäure giebt ihren Salzen keinen von der Säure abhängenden eigenthümlichen Geschmack. Die alkalischen Salze haben einen schwachen, aber rein salzigen Geschmack, welcher demjenigen der salzsauren und phosphorsauren Salze gleich kommt. Die Erd- und Metallsalze schmecken nach der Base, eben so wie es mit den Salzen anderer Säuren der Fall ist.

1. Selensaures Kali. Das neutrale Salz ist beinahe in allen Proportionen in Wasser auflöslich. Nach Abdampfung, bis zur Consistenz des Honigs, überzieht es sich mit einer Salzrinde, die aus kleinen Krystallkörnern besteht, deren Form ich nicht habe bestimmen können. Diese Körner setzen sich auch am Boden des Gefäſses ab. Es schieſst während des Erkaltens der Flüssigkeit nicht an, sondern es muſs fortwährend abgedampft werden. Es trocknet endlich zu einer unebenen schroffen Salzmasse ein, die sich in der Luft ein wenig anfeuchtet. Im Feuer flieſst es bei angehendem Glühen, und ist dann gelblich, aber es wird weiſs im Abkühlen. Dieses Salz ist in Alkohol nicht auflöslich.

Das Biseleniat schieſst nur langsam an, nachdem die Masse die Consistenz eines dünnen Syrups erhalten hat; sie bildet während der Abkühlung federähnliche Krystalle, welche endlich die ganze Masse anfüllen, so daſs sie gesteht. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an; wird zum geringen Theil in Alkohol aufgelöst; unter fortgesetztem Glühen giebt es die überschüssige Säure ab.

Das Quadriseleniat ist nicht zum Anschiefsen zu bringen, und wenn es eingetrocknet wird, so zerfliefst es sehr schnell.

2. Selensaures Natron. Das neutrale Salz löst sich mit der gröfsten Leichtigkeit in Wasser auf. Es schmeckt wie Borax. Nachdem die Aflösung dieses Salzes die Consistenz eines Extrakts erhalten hat, setzt sie unter fortgesetztem Abdampfen, aber nicht durch Abkühlung, kleine Krystallkörner ab, und die Oberfläche der Flüssigkeit wird mit einer emaille-weifsen Rinde überzogen. Völlig eingetrocknet, erhält es sich in der Luft unverändert. Es wird nicht von Alkohol aufgelöst.

Das Biseleniat schiefst erst an, nachdem seine Auflösung bis zur Consistenz von Syrup abgedampft worden ist, und die Flüssigkeit an einem kalten Orte sich selbst überlassen wird. Es bildet eine Sammlung theils sternförmiger Figuren, theils kleiner Graupen, die aus concentrischen Strahlen bestehen. Das Salz fatiscirt nicht, aber wenn es erhitzt wird, so verliert es Wasser, und schmilzt dann zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche nach der Abkühlung weifs, krystallinisch und im Bruch strahlig ist. Bei angehendem Glühen entweicht die überschüssige Selensäure als ein weifser Rauch, und läfst endlich das neutrale Salz zurück.

Das Quadriseleniat schiefst in Strahlen an, wenn es der freiwilligen Abdampfung überlassen wird. Es fatiscirt nicht.

3. Selensaures Ammoniak. Man erhält das neutrale Salz, wenn Selensäure in einem kleinen Ueberschufs von concentrirtem Aetzammoniak aufgelöst wird und man die Flüssigkeit in einem offenen Gefäfse an einem warmen Orte stehen läfst. Es schiefst dabei allmählig an, und die Krystalle ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an.

Das Biseleniat bildet sich, wenn die Auflösung des vorhergehenden Salzes sich selbst überlassen wird, wobei Ammoniak mit verdampft und eine strahlige, krystallinische Salzmasse sich absetzt. Sie verändert sich nicht an der Luft.

Das Quadriseleniat wird erhalten, wenn das vorhergehende Salz entweder in der Wärme abgedampft, oder mit mehr Säure gemischt wird. Man kann es nicht zum Anschieſsen bringen; wenn es bis zur Trockne abgedampft wird, so zerflieſst es bald wieder in der Luft.

Wird selensaures Ammoniak für sich in einem Destillationsgefäſse erhitzt, so entweicht erst Ammoniak und Wasser, dann fängt das Salz sich so zu zersetzen an, daſs der Wasserstoff des Ammoniaks die Selensäure reducirt; es entwickeln sich darauf Stickstoffgas und Wasser in Menge. Es wird ein wenig Quadriseleniat sublimirt und geht mit der Flüssigkeit in die Vorlage über, oder es setzt sich bisweilen in trockener Form im Gewölbe der Retorte ab, und am Boden flieſst geschmolzenes Selenium. Die Zersetzung dieses Salzes geschieht mit heftigem Aufbrausen, aber ohne Verpuffung, wenigstens bei den kleinen Quantitäten, mit welchen ich sie zu versuchen Gelegenheit gehabt habe.

4. Selensaure Baryterde. Die neutrale Verbindung ist ein in Wasser unauflösliches, weiſses Pulver, welches die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers nicht verändert, und welches sowohl in Selensäure, als in Salzsäure und Salpetersäure auflöslich ist. Das Salz schmilzt nicht bei der Temperatur, bei welcher Glas schmilzt, und es scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten.

Das Biseleniat erhält man, wenn so lange kohlensaure Baryterde in Selensäure aufgelöst wird, bis ein Aufbrausen entsteht. Wird die Auflösung abgedampft, so schieſst das Salz in runden, bisweilen an der Oberfläche polirten Körnern an, die concentrisch-strahlicht zusammengesetzt sind. Befindet sich im Salze nicht der geringste Ueberschuſs von Säure, auſser dem im Biseleniat enthaltenen, und wird die Auflösung einer freiwilligen Abdampfung überlassen, so schieſst sie in einer emailleweiſsen, verworrenen, körnigen Salzmasse an, die nur langsam von Wasser wieder aufgenommen wird. Das neutrale Salz wird niedergeschlagen, wenn man die Auflösung mit kaustischem Ammoniak mischt.

5. Selensaure Strontianerde. Das neutrale Salz ist ein unauflösliches weiſses Pulver. Man erhält das Biseleniat, wenn kohlensaure Strontianerde so lange von Selensäure aufgelöst wird, bis kein Aufbrausen mehr statt findet. Es setzt sich bei einem allmähligen Abdampfen, in der Form einer emaille-weiſsen, wenig oder gar nicht krystallinischen Masse ab, und diese läſst sich sogar in kochendes Wasser, nur sehr langsam, auflösen. Das trokkene Salz schmilzt, wenn es erhitzt wird, giebt sein Wasser ab, und schwillt darauf zu einer porösen Masse an, woraus unter fortgesetztem Brennen der Ueberschuſs von Säure verjagt wird. Das rückständige neutrale Salz schmilzt nicht.

6. Selensaure Kalkerde. Das neutrale Salz ist schwerauflöslich, und es wird niedergeschlagen, wenn kohlensaurer Kalk in Selensäure aufgelöst wird. Getrocknet ist es krystallinisch und weich anzufühlen, ganz so wie gefällte kohlensaure Kalkerde. Dieses Salz schmilzt im Glühen. Es greift dabei das Glas sehr stark an, und es entsteht ein Aufbrausen, wobei die Masse des Glases, aber nicht die des Salzes, sich mit Blasen anfüllt, die sich nach und nach erweitern und das Glas durchbohren, so daſs das geschmolzene Salz ausläuft. Diese Eigenschaft, welche dieses Salz mit selensaurer Talkerde und selensaurem Manganoxydul gemein hat, ist eine sehr sonderbare Erscheinung, die ich nicht recht erklären kann.

Das Biseleniat ist in Wasser auflöslich und schieſst bis zum letzten Tropfen in kleinen prismatischen Krystallen an, die sich an der Luft nicht verändern. Kaustisches Ammoniak zieht die überschüssige Säure aus; diese verliert das Salz ebenfalls, wenn es geglüht wird.

7. Selensaure Talkerde. Die Selensäure zerlegt kohlensaure Talkerde, ohne sie aufzulösen, und bildet ein schwerauflösliches, neutrales Salz, welches nach dem Trocknen krystallinisch ist. Dieses Salz löst sich in vielem kochenden Wasser auf und schieſst aus dieser Auflösung, unter fortgesetztem Abdampfen, in feinen Körnern an, die sich unter dem Vergröſserungsglase theils als

kleine vierseitige Tafeln, theils als kleine vierseitige Prismen zeigen. Erhitzt man dieses Salz, so giebt es sein Krystallwasser ab und wird weifs wie Emaille. Es schmilzt nicht im Glühen und verliert seine Säure nicht; aber es greift das Glas an, welches von einer Menge Blasen durchbohrt wird.

Das Biseleniat erhält man, wenn das Vorhergehende in Selensäure aufgelöst, und die überschüssig zugesetzte Säure mit Alkohol ausgezogen wird, wobei es als eine weiche, teigige Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, abgeschieden wird.

8. Selensaure Thonerde. Das neutrale Salz ist unauflöslich. Man erhält es, wenn salzsaure Thonerde, die durch Abdampfung ihre überschüssige Säure verloren hat, in Wasser aufgelöst und mit dem Biseleniat des Ammoniaks gefällt wird. Eine Auflösung von Alaun wird nicht durch Selensäure niedergeschlagen, sondern dazu ist ein neutrales selensaures Alkali nöthig. Der Niederschlag ist ein weifses Pulver. Dieser Niederschlag giebt durch Glühen zuerst Wasser und nachher die Säure.

Das Biseleniat wird erhalten, wenn das Vorhergehende oder das Hydrat der Thonerde in Selensäure aufgelöst und die Flüssigkeit abgedampft wird. Es trocknet zu einer gummiähnlichen, farbenlosen, wasserklaren Masse ein.

9. Selensaure Beryllerde ist ein weifses, unauflösliches Pulver. Das Biseleniat ist auflöslich und trocknet, während des Abdampfens, zu einer gummiähnlichen Masse ein, die nachher Risse erhält. Beide verlieren im Glühen ihre Säure.

10. Selensaure Yttererde bildet einen weifsen, käseähnlichen Niederschlag, der in überschüssiger Selensäure nicht auflöslich ist. Getrocknet ist sie ein weifses Pulver, welches durch Glühen zuerst Wasser und dann die Säure abgiebt.

11. Selensaure Zirkonerde ist ein weifses, unauflösliches Pulver; sie wird nicht von Selensäure aufgelöst und im Brennen zersetzt.

Das Dasein eines Körpers, welcher so nahe an der Gränze zwischen den metallischen und nichtmetallischen brennbaren Körpern liegt, ist in der That eine interessante Erscheinung. Während daſs er verschiedene charakteristische Eigenschaften, die man als dem Metalle hauptsächlich eigenthümlich ansah, z. B. den Glanz, besitzt, fehlen ihm andere ebenso wesentliche, z. B. die Eigenschaft, die Elektricität und den Wärmestoff zu leiten; und in der That sollte man jetzt, da es keine bestimmte Gränze mehr zwischen den chemischen Eigenschaften dieser Klassen giebt, auch wohl erwarten können, daſs keine solche in ihren äuſseren Carakteren zu finden sein möchten. Wir haben gesehen, daſs von allen Körpern Selenium dem Schwefel am meisten und dann dem Tellurium ähnelt, so daſs es, seinen Eigenschaften nach, gerade zwischen beiden liegt.

Es sind diese die Eigenschaften, welche bestimmen sollen, zu welcher Klasse von Körpern Selenium gezählt werden muſs, ob es unter die Metalle, oder mit Schwefel und Phosphor in die Klasse brennbarer einfacher Körper, für welche ich den Namen Metalloïde vorgeschlagen habe, aufgenommen werden soll. Es kann gleichgültig sein, zu welchen es gestellt werde, da die Gränze nicht mehr scharf ist und Selenium so viel von den Eigenschaften beider hat, daſs es mit gleichem Rechte zu der einen als zu der andern dieser Klassen gerechnet werden kann. Die Eigenschaften, welche man vorher als Hauptcharaktere der Metalle ansah, waren der Glanz und das specifische Gewicht. Von diesen hat das letztere aufgehört, ein auszeichnendes Kennzeichen zu sein, nachdem wir Metalle erhalten haben, die auf dem Wasser schwimmen. Der Glanz bleibt also allein übrig, und ich würde glauben, daſs, wenn Schwefel, Phosphor und Kohle Metallglanz hätten, man kein Bedenken tragen würde, sie unter die Metalle zu zählen. Da Selenium diesen in einem ausgezeichneten Grade hat, und auf jedem Fall zu einer dieser Klassen gezählt werden muſs, so glaube ich, daſs es vorzugsweise unter den elektronegativen Metallen (es

sind

sind diejenigen, welche Säuren bilden) aufgeführt werden kann, wo es einen Uebergang von Schwefel und Phosphor zu Arsenik ausmacht, und also die Reihe anfängt.

2. Arsenik. (*Arsenicum.*)

Das Arsenik kommt sehr häufig in der Natur vor, man findet es bisweilen in metallischer Form, aber öfters in Verbindung mit Schwefel oder mit anderen Metallen, oder auch oxydirt und mit Erden und Metalloxyden verbunden. Aus verschiedenen Vulcanen wird es verflüchtigt und mit anderen vulcanischen Produkten sublimirt. Das Arsenik ist lange bekannt gewesen. Aristoteles erwähnt seiner Verbindung mit Schwefel unter dem Namen Sandarak, und Dioscorides bediente sich schon des Namens Arsenicum. Paracelsus wuſste, daſs weiſses Arsenik zu einem Metall reducirt werden konnte, und seit dem Ende des 17ten Jahrhunderts hat man schon Vorschriften für diese Operation. Das Arsenikmetall wird sehr leicht erhalten, wenn weiſses Arsenik mit Kohlenpulver oder mit Oel vermischt und in einer gläsernen Retorte bis zum Glühen erhitzt wird. Das reducirte Metall sublimirt sich im oberen kälteren Theil des Gefäſses und bildet eine stahlgraue, metallisch-glänzende Rinde. Man erhält es, nach Scheele's Vorschrift, am besten, wenn man 1 Theil weiſses Arsenik mit 3 Theilen schwarzen Fluſs mischt, und das Gemenge in einen Hessischen Tiegel legt, auf welchen man einen anderen Tiegel umstürzt und ankittet. Die Tiegel werden darauf in ein darnach ausgeschnittenes Stück Eisenblech so eingesetzt, daſs der obere Tiegel durch dasselbe gegen die Einwirkung der Hitze geschützt und kalt gehalten werden kann. Man erhitzt darauf den unteren Tiegel bis zum starken Glühen, wobei das Arsenikmetall reducirt und im oberen kälteren Tiegel sublimirt wird, wo es eine krystallinische Metallkruste bildet, die durch einen Hammerschlag auf den Tiegel losgemacht werden kann und als ein Stück herausfällt. Man kann auch das Arsenik leicht erhalten,

wenn das in der Natur vorkommende Arsenik, welches man in den Officinen oft unter dem Namen Scherbenkobalt erhält, in einer Retorte sublimirt wird, wobei sich der gröſste Theil desselben, welcher gediegenes Arsenik ist, sublimirt, und am Boden der Retorte Arsenikkobalt, Arseniteisen und Nickel, bisweilen auch ein wenig Silber zurückbleibt. Die Retorte wird zerschlagen und das Sublimat herausgenommen.

Das Arsenik hat eine stahlgraue Farbe und vielen Glanz. Sein eigenthümliches Gewicht ist nach Lavoisier 5,76 und nach Bergmann 8,31. Es wird bei 180° verflüchtigt ohne zu schmelzen. Die Dämpfe des Arseniks haben einen starken, knoblauch- oder phosphorähnlichen Geruch, der leicht zu erkennen ist. Das Arsenik schieſst bei ihrer Condensation in tetraëdrischen Krystallen an. Man behauptet, daſs es unter starkem Druck soll geschmolzen werden können, und daſs es, einmal flüssig, in Formen ausgegossen werden könnte. Es ist sehr spröde und läſst sich leicht zu Pulver bringen. In der Luft läuft es mit schwarzer Oberfläche an. Mit Salpeter gemischt und angezündet, verpufft es mit Heftigkeit, und mit überoxydirt-salzsaurem Kali gemengt, kann es durch einen Hammerschlag entzündet werden, wobei es äuſserst gewaltsam verbrennt. In Sauerstoffgas erhitzt, entzündet es sich, brennt mit einer blassen, blauen Flamme und wird in arsenichte Säure verwandelt.

Das Arsenik hat drei bekannte Oxydationsstufen: Suboxyd, arsenichte Säure und Arseniksäure.

Das Suboxyd wird erhalten, wenn das Arsenikmetall sich in der Luft oxydirt, wobei es bisweilen nur an der Oberfläche schwarz wird, bisweilen zum schwarzen Pulver zerfällt. Das Metall hat dann und wann diese Neigung in so hohem Grade, daſs es schon nach einiger Zeit zum Pulver zerfällt. Zuweilen habe ich es dagegen von solcher Beschaffenheit erhalten, daſs es sich in offenen Gefäſsen mehrere Jahre unverändert erhalten hat. Die Ursache dieser Verschiedenheiten ist noch nicht bekannt. Man erhält auch das Suboxyd bei der Bereitung des Ar-

seniks, wobei das sich zuerst Sublimirende ein Suboxyd ist, welches in sehr dünnen Lagern im Durchsehen bräunlich ist. Wird das Suboxyd für sich erhitzt, so wird es zerlegt, es sublimirt sich zuerst arsenichte Säure, und dann metallisches Arsenik. Uebergiefst man es mit einer Säure, so wird es auf gleiche Art zersetzt; die Säure löst arsenichte Säure auf, und metallisches Arsenik bleibt unaufgelöst zurück. Wird metallisches Arsenik mit salzsaurem Quecksilberoxydul destillirt, so erhält man ein dunkelbraunes Sublimat, welches in dünnen Lagern gelb oder roth ist, und es bleibt ein Arsenikamalgama in der Retorte zurück, das bei stärkerer Wärme auch sublimirt wird. Das dunkele Sublimat, noch einmal mit Arsenik gemischt und aufs neue sublimirt, wird nicht verändert. Es ist ein Doppelsalz von salzsaurem Quecksilberoxydul und salzsaurem Arsenikoxyd; aber es ist ungewifs, ob es dasselbe Oxyd enthält, welches sich bildet, wenn das Metall zerfällt. Es kann durch Alkali nicht abgeschieden werden, denn wenn das Doppelsalz mit einem Alkali behandelt wird, so oxydirt sich das Arsenik noch höher auf Kosten des Quecksilberoxyduls, es wird eine Portion Arsenik zugleich reducirt, das Alkali nimmt Salzsäure und arsenichte Säure auf, und es bleibt ein Arsenikamalgama unaufgelöst zurück. Die Zusammensetzung des Arsenik-Suboxyds ist noch nicht bekannt.

Die arsenichte Säure wird allgemein weifser Arsenik genannt. Sie kommt sehr selten im Mineralreich vor; aber sie macht dagegen eine gewöhnliche Handelswaare aus, die man bei der Bereitung von Zaffer oder Schmalz aus arsenikhaltigen Kobalterzen erhält. Die arsenichte Säure wird bei der Röstung dieser Erze erhalten und folgt dem hinaufsteigenden Rauch, aus welchem sie condensirt und in grofsen Behältern, an deren inwendigen Seiten sie sich absetzt, aufgefangen wird. Sie ist weifs, hat glasigen Bruch, einen herben und etwas scharfen Geschmack, der nachher süfslich ist. In Dampfgestalt hat sie keinen bestimmten Geruch; der Knoblauchsgeruch gehört blofs dem metallischen Arsenik und wird durch

Zusatz von brennbaren Stoffen leicht hervorgebracht. Wird sie in luftdicht geschlossenen Gefäſsen einer höheren Temperatur ausgesetzt, die jedoch nicht bis zum Glühen gehen darf, so schmilzt sie zum durchsichtigen Glase von 3,699 eigenth. Gewicht, welches in der Luft allmählig wieder weiſs und undurchsichtig wird. Bis zum annähernden Glühen in offenen Gefäſsen erhitzt, wird sie weich und fängt an sich zu verflüchtigen. Unter fortwährender Hitze sublimirt sie sich als ein weiſses Pulver, welchem man, indem man es bei einer mäſsigen Hitze erweicht, seine glasige Textur giebt.

Wird die arsenichte Säure in geräumigen Gefäſsen langsam sublimirt, so schieſst sie immer in Krystallen an, deren Form ein regelmäſsiges Octaëder ist. Sie schmilzt oder erweicht dann nicht vor dem Sublimiren. Sie wird in Wasser nur sehr schwer und langsam aufgelöst. Ueber den Grad ihrer Auflöslichkeit hat man viel gestritten, weil man die Auflösung durch Kochen mit Wasser nicht dazu bringen kann, so viel aufzunehmen, als das Wasser aufgelöst zurückhalten kann. Man kann nämlich eine Auflösung von arsenichter Säure sehr bedeutend abdampfen, ohne daſs die unvollkommene Säure abgeschieden wird. Wenn sie zu krystallisiren anfängt, enthält die Auflösung zwischen $\frac{1}{12}$ oder $\frac{1}{13}$ ihres Gewichts weiſsen Arsenik. Bucholz hat gefunden, daſs 1 Theil arsenichte Säure bei $+ 100°$ $12\frac{1}{3}$ Theile Wasser, bei $+ 60°$ 22 Theile, bei $+ 18°$ 50 Theile und bei $+ 10°$ 66,6 Theile sättigt. Das aus der Auflösung Krystallisirende nimmt die Form von regelmäſsigen Octaëdern an, die kein Wasser enthalten. Die arsenichte Säure reagirt nicht auf Lackmuspapier, weder im trocknen, noch im aufgelösten Zustande. Sie besteht aus 100 Theilen Arsenik und 31,907 Theilen Sauerstoff, enthält also 24,18 pC. Sauerstoff. Ihre Sättigungs-Capacität ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 8,06.

Die arsenichte Säure hat eine groſse Verwandtschaft zur Salzsäure. Sie wird von gewöhnlicher Salzsäure in Menge aufgelöst, und mit wasserfreier Salzsäure giebt sie eine dicke, ölähnliche Flüssigkeit. Man erhält sie, wenn

1 Theil arsenichte Säure mit $1\frac{1}{2}$ Theilen rothgebrannten Eisenvitriol und 3 Theilen abgeknistertes Kochsalz gemischt und destillirt wird. Man erhält dabei in der Vorlage zwei Flüssigkeiten: *a)* eine dickere wasserfreie, die beinahe der Butter ähnelt, braun und durchsichtig ist, und woraus Wasser arsenichte Säure abscheidet, und *b)* eine dünnere, gelbe, wasserhaltige Flüssigkeit, die weniger arsenichte Säure und mehr Salzsäure enthält. Man erhält sie ebenfalls, wenn 1 Theil metallisches Arsenik mit 6 Theilen salzsaurem Quecksilberoxyd gemischt und destillirt wird. Es geht dann eine dampfende, dickflüssige Flüssigkeit *(butyrum arsenici)* in die Vorlage über. Sie wird auch erhalten, wenn man Arsenik in gasförmigem Salzsäuresuperoxydul erhitzt, wobei es sich entzündet und zu dieser Verbindung verbrennt. Diese Flüssigkeiten sind Doppelsäuren, analog mit der, die man aus phosphorichter Säure und Salzsäure erhält, oder nach der andern Theorie sind sie Verbindungen des Arseniks mit Chlor. Wird metallisches Arsenik mit Jodsuperoxyd behandelt, so verbinden sie sich. Ist letzteres vorwaltend, so hat die Verbindung eine dunkel purpurrothe Farbe. Sie wird vom Wasser aufgelöst. Mit verschiedenen Pflanzensäuren kann die arsenichte Säure verbunden werden, ohne daſs diese Verbindungen deſswegen die Eigenschaften der Salze besitzen. Ich muſs jedoch anführen, daſs die meisten krystallisirten Verbindungen, die man beschrieben hat, nichts anders gewesen sind, als arsenichte Säure, verunreinigt mit etwas von der Säure der Flüssigkeit, in welcher beide zusammen aufgelöst waren. Wird trockenes essigsaures Kali mit gleichen Theilen weiſsen Arsenik destillirt, so erhält man eine Verbindung von wasserfreier Essigsäure und arsenichter Säure, die einen höchst unerträglichen, stinkenden Geruch hat, und die mit so groſser Heftigkeit aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, daſs sie sich erhitzt und sich endlich entzündet, wobei sie mit einer rothen Flamme brennt und Dämpfe von arsenichter Säure ausstöſst.

Die arsenichte Säure wird in Gewerben und Künsten

sehr viel angewandt, besonders in Färbereien, Kattundruckereien, bei der Bereitung des Glases, wobei sie zugesetzt wird, um das in den Materialien befindliche Eisen in Oxyd zu verwandeln, wovon das Glas weniger als vom Oxydul gefärbt wird, als Arzeneimittel und zur Bereitung von Operment und Scheeleschem Grün. Der Handel mit arsenichter Säure ist immer unter sehr strenge Aufsicht gestellt, und es ist anderen nicht erlaubt, diese Waare zu kaufen, als denjenigen, die vor gesetzlichen Behörden zeigen können, daſs sie für ihre Gewerbe oder Handtierungen unentbehrlich ist. Im entgegengesetzten Fall ist sowohl der Käufer als der Verkäufer zu einer sehr strengen gesetzlichen Verantwortung verbunden.

Die Arseniksäure wurde von Scheele entdeckt. Man erhält sie, wenn 8 Theile arsenichte Säure mit 2 Theilen concentrirter Salzsäure von 1,2 eigenth. Gewicht gekocht wird, die man mit 24 Theilen Salpetersäure von 1,25 eigenth. Gewicht in kleinen Portionen versetzt. Das Gemenge wird im gläsernen Gefäſse, bis es die Consistenz von Syrup erhalten, destillirt. Die Säure wird darauf in einen Platinatiegel gegossen und bis zu einer dem Glühen nahen Temperatur erhitzt, bei welcher es lange erhalten wird, damit alle Salpetersäure verjagt werde. Im Glühen wird ein Theil der Säure zersetzt und man erhält eine geschmolzene Masse, die aus Arseniksäure und aus arsenichter Säure besteht, und die bei Auflösung in Wasser die letztere unaufgelöst zurückläſst. In strengerer Hitze wird sie gänzlich in Sauerstoffgas und arsenichte Säure verwandelt.

Die Arseniksäure trocknet im Abdampfen zur syrupähnlichen Masse ein, die beim Verjagen des Wassers undurchsichtig und salzähnlich wird. Läſst man die wasserfreie Säure aus der Luft langsam Feuchtigkeit anziehen, so bildet sie, nach Mitscherlichs Versuchen, bei einem gewissen Punkt, groſse Krystalle, die noch leichter als der salzsaure Kalk zerflieſsen. Sie ist eine der stärkeren Säuren, und verjagt, unterstützt durch Wärme, alle flüchtige Säuren. Die Arseniksäure besteht aus 100 Th.

Arsenik und 53,17 Th. Sauerstoff, und enthält 34,7 pC. Sauerstoff. Ihre Sättigungs-Capacität ist $\frac{2}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 13,88. Der Sauerstoff in der arsenichten Säure verhält sich zum Sauerstoff in der Arseniksäure wie 3 : 5, eben so wie es beim Phosphor der Fall ist. Ob die Arseniksäure, so wie die Phosphorsäure, mit Salzsäure zu einer Doppelsäure verbunden werden kann, ist noch nicht untersucht.

Arsenik und Wasserstoff. Das Arsenik verbindet sich mit Wasserstoff in zwei Verhältnissen: 1) Arsenikwasserstoff in fester Form, wird erhalten, wenn man bei der Zersetzung des Wassers durch die Elektricität sich des Arsenikmetalls als negativen Leiters bedient. Der Wasserstoff, welcher sich vom Wasser entwickeln sollte, verbindet sich dann mit dem Arsenik und scheidet sich vom Metall in kastanienbraunen Flocken ab. Diese Verbindung kann gesammelt und getrocknet werden, ohne sich zu verändern. In Stickstoffgas kann sie bis zum braunen Glühen erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. In Sauerstoffgas entzündet sie sich im Erhitzen, brennt und giebt Wasser und arsenichte Säure. 2) Arsenik-Wasserstoffgas wurde von Scheele entdeckt. Man erhält diese Gasart, wenn Zinn oder Zink mit feingepulvertem Arsenikmetall gemischt und in concentrirter Salzsäure aufgelöst wird. Thénard schreibt vor, 3 Theile Zinn mit 1 Theil metallischen Arseniks zusammen zu schmelzen, diese Legirung darauf mit mehr gepulvertem Arsenik zu mischen, das Gemenge mit concentrirter Salzsäure zu übergieſsen und es in einem passenden Apparat zu erwärmen. Nach Serrullas erhält man dieses Gas am leichtesten, wenn man 2 Theile Schwefelantimon mit 2 Theilen sauren weinsteinsauren Kali und 1 Theil arsenichter Säure mischt, und in einem bedeckten Tiegel 2 Stunden rothglühen läſst. Man erhält dann einen metallischen Regulus, der die Eigenschaft hat, wenn er mit Wasser übergossen wird, Arsenikwasserstoffgas zu entbinden; man muſs ihn daher nicht mit nassen Händen berühren und ihn in trockenen Gläsern

aufbewahren. Um das Arsenikwasserstoffgas vermittelst dieser Metallmischung vollkommen rein zu erhalten, braucht man nur etwas davon unter eine mit Wasser angefüllte, umgestürzte, gläserne Glocke zu bringen, wo sich dann das Gas nach und nach bildet, und in der Glocke ansammelt. Man hat angegeben, daſs das Arsenik in dieser Gasart mit verschiedenen Antheilen Wasserstoff verbunden sein sollte, aber diese Angabe ist unrichtig, und rührt davon her, daſs man, nach ungleichen Zusätzen von Arsenik, verschiedene Quantitäten von Arsenikwasserstoffgas, mit reinem Wasserstoff gemengt, erhalten hat, welches letztere immer entstehen muſs, so oft die Menge des Arseniks nicht zur Sättigung des entbundenen Wasserstoffs hinreicht. Diese Gasart ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft permanent; aber bei einer Kälte von 40 Graden wird sie zu einer klaren, ätherartigen Flüssigkeit condensirt, die bei einer, wenige Grade höheren Temperatur, sogleich ihre Gasform wieder annimmt. In trockenen und wohl verschlossenen gläsernen Gefäſsen aufbewahrt, erleidet sie keine Veränderung. Ihr Geruch ist stinkend und sehr unangenehm, und dem des Arseniks nicht ganz ähnlich. Sie tödtet Thiere, die davon einathmen, auch wenn sie weniger als $\frac{1}{10}$ der eingeathmeten Luft ausmacht. Diejenigen, welche mit dieser Gasart Versuche angestellt haben, und die von den kleinen Quantitäten, deren Ausgang aus den Gefäſsen man oft bei den Versuchen nicht hindern kann, eingeathmet haben, sind von Angst, Müdigkeit, Schwindel, Ekel, Erbrechen und der hartnäckigsten Verstopfung befallen worden, gegen welche man warmen Thee und schwefelwasserstoffhaltiges Wasser als die besten Linderungsmittel benutzt hat. Dieses Gas hat nicht die Eigenschaften einer Säure; es röthet das Lackmuspapier nicht und verändert keines der gewöhnlichen Reagentien aus dem Pflanzenreich. Zu Alkalien und Erden scheint es keine Verwandtschaft zu haben, und wird von ihren Auflösungen in Wasser nicht absorbirt. Es wird von luftfreiem Wasser nicht eingesogen; aber wenn es über Wasser, welches Luft enthält,

aufbewahrt wird, so setzt sich das Arsenik nach und nach gröſstentheils in metallischem Zustande ab, und es bleibt endlich ein gleiches Volumen reines Wasserstoffgas zurück. Mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemischt, kann es sowohl durch den elektrischen Funken, als durch einen brennenden Körper angezündet werden, wobei es mit einem Knall verbrennt. Setzt man bei der Mischung der Gase zu wenig Sauerstoffgas zu, so brennt nur der Wasserstoff, und das Arsenik wird in metallischer Form gefällt. Wird ein Theil des Gases mit 5 Theilen Sauerstoffgas oder mit 4 bis 6 Theilen atmosphärischer Luft gemischt, so entsteht kein Verbrennen, wenn man versucht, das Gemenge anzuzünden. 100 cub. Zoll Arsenikwasserstoff haben nach Stromeyer $61\frac{1}{3}$ cub. Zoll Sauerstoffgas nöthig, um zu arsenichter Säure und Wasser völlig verbrannt zu werden. Dagegen schreibt Thénard 2 mal so viel Sauerstoffgas als Arsenikwasserstoffgas vor, wenn das Verbrennen vollständig werden soll. Die von Stromeyer und Tromsdorff zur Ausmittelung der quantitativen Zusammensetzung des Gases angestellten Versuche, sind nicht so genau, daſs man die Zusammensetzung bis auf die Hunderttheile kennt. Nach Stromeyer's Angaben, die mehr Vertrauen, als die von Tromsdorff, verdienen, besteht es aus ungefähr 90 Theilen Metall und 10 Theilen Wasserstoff. Thénard und Gay-Lussac haben gefunden, daſs das Gas so viel Wasserstoff enthält, daſs, wenn das Arsenik von anderen Metallen absorbirt wird, reines Wasserstoffgas zu 1,4 mal vom Volumen des Arsenikwasserstoffgases zurückbleibt. Wenn man in dieser Gasart Schwefel, Zinn, Kalium, Natrium u. m. a. erhitzt, so verbinden sie sich mit dem Arsenik, und der Wasserstoff bleibt rein zurück. Eine höhere Temperatur, z. B. die bloſse Hitze einer Weingeistlampe, soll, nach Gay-Lussac, hinreichend sein, das Arsenik und den Wasserstoff von einander zu scheiden. Wenn man in eine Glocke, die Arsenikwasserstoffgas enthält, über Quecksilber das Superoxydul der Salzsäure einläſst, so zündet sich jedes hereinkommende Gas-

bläschen an, es bildet sich wasserhaltige Salzsäure, und es entsteht ein brauner Rauch, welcher Arsenikwasserstoff in fester Form ist.

Diese Gasart wird weder von einem Aufguſs von Galläpfel, noch vom Schwefelwasserstoffgas, noch von den Schwefelalkalien verändert. Sie wird aber nach Stromeyer's Versuchen von Salpetersäure, Königswasser, Salzsäuresuperoxydul und von kochendheiſser Schwefelsäure zersetzt, und giebt nach der Zersetzung, je nachdem die Menge des Sauerstoffs mehr oder weniger hinreichend war, Wasser und Arsenik, arsenichte Säure oder Arseniksäure. Von Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure u. m. a. wird sie nicht verändert. Alle Metallsalze und Oxyde, die den Sauerstoff weniger fest behalten, werden davon reducirt, und das Arsenik wird theils metallisch ausgeschieden, theils als arsenichte Säure niedergeschlagen. In diesen Fällen bleibt ein mit dem des Arsenikwasserstoffgases gleiches Volumen reines Wasserstoffgas zurück. Dieses widerspricht aber offenbar den Resultaten, die Gay-Lussac und Thénard erhalten haben, und verdient also eine nähere Prüfung. Unter den Metallsalzen, die dieses Gas zersetzen, zeichnet sich salzsaures Quecksilberoxyd aus; man kann dadurch in anderen Gasarten einen Gehalt von Arsenikwasserstoffgas entdecken, auch wenn dieses nur $\frac{1}{10000}$ davon ausmacht. Wenn das Gas mit diesem Salze in Berührung kommt, scheidet sich sogleich ein Häutchen von arsenichter Säure, mit salzsaurem Quecksilberoxydul vermischt, ab. Dieses Häutchen bedeckt sich darauf mit einer metallischen Lage, welche aus Quecksilber und Arsenik besteht, und welches sich allmählig oxydirt und dunkeler wird. Nachdem die gegenseitige Einwirkung des Gases und der Flüssigkeit aufgehört hat, bleibt reines Wasserstoffgas zurück, und das Arsenik befindet sich in der Auflösung als arsenichte Säure, wenn die Menge des Quecksilbersalzes hinreichend gewesen ist; hat aber dieses nicht statt gefunden, so wird das Gas nur unvollkommen zersetzt; werden sie dann zusammen geschüttelt, so erhält man ein Amalgama von Queck-

silber und Arsenik. Es treffen gleiche Zersetzungserscheinungen ein, wenn das Gas in Blasen durch eine Auflösung des Sublimats geleitet wird. Die Zersetzung geschieht augenblicklich, wenn die Auflösung concentrirt ist. Kupferoxydsalze werden von dieser Gasart zu Oxydulsalzen reducirt, und das Arsenik wird theils metallisch, theils in Verbindung mit Kupferoxyd als arsenichte Säure abgesetzt.

Arsenikwasserstoffgas wird nicht von Alkohol oder Aether verändert. Fette Oele condensiren eine geringe Menge davon, wobei sie eine dunklere Farbe und größere Consistenz annehmen. Unter den flüchtigen Oelen wirkt das Terpenthinöl besonders stark darauf. Das Arsenik wird oxydirt und condensirt. Das Oel wird dick, milchicht, röthet das Lackmuspapier und setzt eine Menge kleiner weißer Krystalle ab, die, wenn sie auf glühenden Kohlen verbrannt werden, sowohl nach Arsenik, als nach Terpenthin riechen.

Schwefelarsenik. Das Arsenik kann, so wie der Phosphor, mit Schwefel in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Der Schwefel erhält davon eine dunkelere Farbe, bleibt nach dem Erkalten lange weich, und giebt pulverisirt ein gelberes Pulver als reiner Schwefel. Je mehr Arsenik es enthält, je schöner wird die Farbe des Pulvers. Destillirt man ein solches Gemenge, so geht erst Schwefel über, und nachher wird das Destillat mehr und mehr arsenikhaltig. Dieses ist nicht ein Gegenbeweis, daß Schwefel und Arsenik nicht in bestimmten Verhältnissen verbunden werden können, sondern nur daß alle bestimmten Verbindungen zwischen Schwefel und Arsenik von geschmolzenem Schwefel aufgelöst werden können. Wir kennen davon drei bestimmte Verbindungen, nämlich: 1) Schwarzes Schwefelarsenik, welches man erhält, wenn die rothe Schwefelungsstufe oder das Realgar mit einer Auflösung von kaustischem Kali digerirt wird, wobei sich das Realgar in ein schwarzes, etwas ins Bräunliche ziehendes, Pulver verwandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen ähnelt es dem braunen

Bleisuperoxyd. In Destillationsgefäſsen erhitzt, wird es zerlegt; es sublimirt sich erst gewöhnliches Schwefelarsenik, und dann kommt metallisches Arsenik. 2) Rothes geschwefeltes Arsenik. Man erhält dieses, wenn Schwefel mit metallischem Arsenik oder mit arsenichter Säure, die in Ueberschuſs zugesetzt worden sind, zusammengeschmolzen wird. Wenn der Schwefel und das Arsenik rein sind, so erhält man eine geschmolzene Masse, die nach der Abkühlung durchsichtig, schön rubinroth ist (Arsenikrubin), und die unverändert überdestillirt werden kann. Diese Verbindung kommt im Mineralreich krystallisirt vor, und wird in der Mineralogie Realgar genannt. Sie enthält 29,96 pC. Schwefel, oder 100 Theile Arsenik nehmen darin 42,85 Theile Schwefel auf. Realgar wird zur Bereitung des sogenannten weiſsen indischen Feuers angewandt, welches man erhält, wenn ein Gemenge von 24 Theilen Salpeter, 7 Theilen Schwefelblumen und 2 Theilen Realgar genau gemischt und entzündet werden. Das Feuer dieses Gemenges ist ganz farbenlos. Eine damit gefüllte Büchse, 10 Zoll im Durchmesser, die an der Seeküste angezündet war, gab ein Feuer, welches in der See auf einen Abstand von 40 Seemeilen gesehen werden konnte. Es wird auch zuweilen angewandt, um auf dem Theater einen ungewöhnlichen Glanz hervorzubringen. 3) Gelbes geschwefeltes Arsenik wird erhalten, wenn eine Auflösung von arsenichter Säure in Salzsäure mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist schön citronengelb und in Säuren unauflöslich, wird aber von Salpetersäure und Königswasser zersetzt. In verschlossenen Gefäſsen erhitzt, schmilzt er erst und wird darauf sublimirt. Wenn man dabei mit einer gröſseren Portion auf einmal operirt, findet man, daſs das, was zuletzt überdestillirt, reicher an Arsenik ist, als das zuerst übergegangene. Wird es in offenen Gefäſsen erhitzt, so brennt es mit einer blaſsblauen, schwachen Flamme, mit dem Geruch der schwefelichten Säure und weiſsem Rauch. In einem Kolben erhitzt, giebt es ein wenig sublimirte arsenichte Säure, die

auf Kosten der im Gefäſse befindlichen Luft gebildet wird. Diese Verbindung kommt in Massen von biegsamen, gelben, glänzenden Blättern, bisweilen mit kleinen Antheilen des Vorhergehenden gemengt, in der Natur krystallisirt vor. Sie wird in der Mineralogie Auripigment oder Operment genannt. Gelbes Schwefelarsenik, sowohl das natürliche als das künstlich bereitete, welches gewöhnlich durch Zusammenschmelzen von 25 Theilen weiſsen Arsenik und 18 Theilen Schwefel bereitet wird, dient als eine Malerfarbe, sowohl in Wasser als in Oel. Mit letzterem trocknet es spät und hat einen unangenehmen Geruch, es schwärzt auch die Bleifarben, die in der Nähe desselben sich befinden. Es enthält 39,08 pC. Schwefel. 100 Theile Arsenik verbinden sich darin mit $1\frac{1}{2}$ mal so viel Schwefel, als im Vorhergehenden, d. i. mit 64,27 Theilen, und es ist also der arsenichten Säure proportional. Das rothe muſs folglich einer niedrigeren Oxydationsstufe des Arseniks entsprechen, worin das Metall mit nur $\frac{2}{3}$ so viel Sauerstoff, wie in der arsenichten Säure, verbunden ist. Es scheint keine der Arseniksäure entsprechende Verbindungsstufe zwischen Arsenik und Schwefel zu existiren, denn eine Auflösung von Arseniksäure wird von Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt, und wenn man feuchte Arseniksäure in fester Form dem Schwefelwasserstoffgas aussetzt, so wird zwar die Säure zersetzt und das Gas absorbirt, aber es scheint, als wäre die Verbindung ein mechanisches Gemenge von Schwefel mit gelbem Schwefelarsenik, welches mit Hinterlassung von Schwefel in Aetzammoniak aufgelöst wird. — Laugier hat nach einer von Haüy geäuſserten Vermuthung, hinsichtlich der dem Ansehen nach ähnlichen Krystallform der beiden letzteren Schwefelungsstufen des Arseniks, zu zeigen gesucht, daſs sie Verbindungen von der arsenichten Säure und einem Schwefelarsenik wären, worin 100 Theile Metall 71,3 Theile Schwefel aufnehmen. Offenbar war die von Laugier erhaltene arsenichte Säure durch Röstung gebildet; denn als ich seinen Versuch im luftleeren Raume wiederholte, entstand keine Spur davon, und es verdient

versucht zu werden, ob Schwefelarsenik durch Röstung immer anfangs mehr Arsenik als Schwefel verliert, bis daſs das Rückständige die von Laugier angegebene Zusammensetzung erhält, die jedoch nicht mit der Lehre von bestimmten Proportionen übereinzustimmen scheint, wenn sie nicht eine Verbindung von zwei Schwefelungsstufen ist, wovon die eine der Arseniksäure und die andere der arsenichten Säure proportional wäre, und worin die erstere doppelt so viel Schwefel als die letztere enthielte.

Schwefelarsenik mit Schwefelalkalien. Das gelbe Schwefelarsenik verbindet sich leicht mit den ersten Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle. Vom Schwefelkalium wird es mit der gröſsten Leichtigkeit aufgenommen, bis daſs dieses so viel davon gebunden hat, daſs das Arsenik 3 mal so viel Schwefel wie das Kalium enthält. Diese Verbindung ist in Alkohol schwerauflöslich, und schlägt sich durch Zusatz davon in Form einer dicken, ölähnlichen, gelben Flüssigkeit nieder. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn gelbes Schwefelarsenik mit kaustischem Kali digerirt wird; sie enthält aber alsdann auch arsenichtsaures Kali. Säuren schlagen daraus gelben Schwefelarsenik nieder. Im ersten Fall entbindet sich zugleich Schwefelwasserstoff durch die Zersetzung des Schwefelkaliums, im letzteren aber nicht, weil der Schwefelwasserstoff und die arsenichte Säure einander zerlegen. Ammoniak löst das gelbe Schwefelarsenik leicht auf und giebt die nämliche Verbindung. Die Auflösung ist beinahe farbenlos. Das Schwefelarsenik setzt sich durch Verdampfen des Ammoniaks wieder ab. Braconnot schlug vor, diese Auflösung als Färbungsmittel zu gebrauchen. Man sollte das Zeug in die Flüssigkeit tauchen, und es dann in der Luft trocknen lassen. Es wird schön gelb, aber die Farbe sitzt an dem Zeuge nicht fest, sondern läſst sich mit bloſsem Wasser ganz auswaschen. Mit Erdsalzen gemischt, erhält man ähnliche Verbindungen; diese sind aber im Wasser schwerauflöslich, und schlagen sich daher aus concentrirten Auflösungen in Form eines gelben

Pulvers nieder, das man durch schwachen Weingeist abwaschen mufs, um zu verhindern, dafs es sich während des Waschens nicht auflösen möge. Mit den Metallsalzen bekommt man auch entsprechende Niederschläge, aber wenn man Oxydhydrate mit dieser Auflösung digerirt, werden die dadurch enstandenen Verbindungen nicht immer von einer proportionalen Zusammensetzung, weil sich ein Theil des Arseniks in Arseniksäure verwandelt, und also mehr Metall aus dem Oxyd hergestellt wird.

Digerirt man die Auflösung von gelbem Schwefelarsenik in Schwefelkalium mit einem Ueberschufs von Schwefelarsenik, so verändert dieser seine Farbe, wird nach und nach roth, und verwandelt sich endlich ganz in rothes Schwefelarsenik. Dieses geschieht, indem das Schwefelkalium mehr Schwefel von dem unaufgelösten aufnimmt, und entweder eine noch höhere Schwefelungsstufe des Arseniks bindet, oder in Maximum geschwefelt wird. Was von diesen beiden statt findet, ist nicht untersucht. Man könnte vermuthen, dafs dabei eine der Arseniksäure proportionale Schwefelungsstufe mit dem Schwefelkalium in Verbindung tritt.

Auch das rothe Schwefelarsenik kann sich mit dem Schwefelkalium verbinden, obgleich weit schwieriger. Digerirt man fein gepulvertes Rauschgelb mit Schwefelkalium oder mit kaustischem Kali, so wird es, wie vorhin gesagt, bald schwarz, und wenn man dann die Auflösung mit einer Säure sättigt, schlägt sich nur gelbes Schwefelarsenik nieder. Setzt man aber die Digestion weiter fort, so löst sich endlich auch das schwarze Schwefelarsenik auf, und dann schlagen die Säuren daraus rothes Schwefelarsenik nieder.

Mit Phosphor verbindet sich das Arsenik leicht, wenn sie zu gleichen Theilen in einer gläsernen Retorte oder unter Wasser zusammengeschmolzen werden. Man erhält auch diese Verbindung, wenn Phosphor und arsenichte Säure zusammengekocht werden. Die Verbindung ist schwarz, glänzend, spröde und mufs unter Wasser aufbewahrt werden.

Das Arsenik verbindet sich leicht mit den Metallen. Die geschmeidigen werden davon spröde, und die schwerschmelzenden leichtflüssiger.

Selenarsenik erhält man, wenn metallisches Arsenik in schmelzendem Selenium aufgelöst wird. Die Verbindung schmilzt leicht, sie ist schwarz von Farbe und weniger flüchtig als jeder ihrer Bestandtheile, weswegen, was man von dem einen oder anderen in Ueberschuſs zugesetzt hat, durch Sublimiren abgeschieden werden kann. In der Rothglühhitze geräth es ins Kochen und giebt ein Sublimat, welches Selenarsenik in Maximum zu sein scheint, das Rückständige flieſst nachher bei fortgesetztem, gelindem Glühen ohne Aufwallung. In voller Weiſsglühhitze destillirt auch dieses in Tropfen über. Nach der Abkühlung ist es schwarz, mit einem Stich ins Braune, mit spiegelglänzender Oberfläche und glasigem glänzenden Bruch.

Das Arsenik verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium. Die Verbindung geschieht mit starker Entwickelung von Wärme. In Wasser gelegt, zerfällt sie; das Kalium wird zu Kali oxydirt; es entwickelt sich Wasserstoff, und das Arsenik verwandelt sich zu braunem Arsenikwasserstoff, welcher in Flocken abgeschieden wird.

Das Arsenik scheint die stärkeren Salzbasen zersetzen zu können. Kocht man metallisches Arsenik mit einer concentrirten Kalilauge, so wird das Metall, bei einer gewissen Concentration, zur Säure oxydirt, und es entwickelt sich Wasserstoffgas. Wenn fein pulverisirtes Arsenik in einer Retorte mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, so entwickelt sich anfangs ein wenig Wasserstoffgas, die Masse schwillt auf, wird äuſserlich, wo die Hitze am stärksten gewirkt hat, braun, und in ihrem Innern schwarz. Es ist jedoch wahrscheinlich, daſs sie nicht Arsenikkali ist, sondern eine Verbindung von arseniksaurem Kali mit Kali und Arsenikkalium. Wird diese Masse herausgenommen und mit Wasser angefeuchtet, so zerfällt sie darin und entwickelt einige Augenblicke Arsenikwasserstoffgas; die Masse besteht dann

aus einem Gemisch von Kali und arseniksaurem Kali mit Arsenik. Dieses wurde zuerst von Gehlen wahrgenommen, welcher, der unerwarteten Entwickelung dieses Gases ausgesetzt, ein Opfer dieses Versuchs wurde und nach achttägigen fürchterlichen Plagen starb. Gay-Lussac hat die von Gehlen erhaltenen Resultate wiederholt und bestätigt. Er glaubt, daſs man bei der Einwirkung des Arseniks auf das Alkali kein Arsenikwasserstoff erhält, weil die Temperatur dabei so hoch ist, daſs dieses Gas zersetzt wird. Gay-Lussac fand, daſs, wenn man Dämpfe von Arsenik über glühenden kaustischen Baryt leitet, jenes mit der Erde sich verbindet; aber die Verbindung giebt nicht Arsenikwasserstoff, wenn man sie anfeuchtet. Das Verhalten des Arseniks zu anderen Basen ist nicht untersucht. Das Arsenik verjagt die Kohlensäure nicht, wenn es mit einem kohlensauren Alkali gebrannt wird.

Wird Arsenik mit fetten Oelen gekocht, so erhält man eine dunkele pflasterähnliche Masse, die einen sehr unangenehmen Geruch verbreitet.

Die Verbindungen der Säuren des Arseniks mit Salzbasen. Die beiden Säuren des Arseniks geben eigene neutrale, basische und saure Salze. Sie zeichnen sich dadurch aus, daſs, wenn sie auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt werden, sie einen starken Knoblauchsgeruch ausstoſsen, und wenn sie mit Kohlenpulver gemischt und in einer am Ende zusammengeschmolzenen gläsernen Röhre erhitzt werden, metallisches Arsenik geben. Man unterscheidet, ob sie arsenichte Säure oder Arseniksäure enthalten, daran, daſs, wenn die arsenichtsauren Salze für sich in einer solchen Röhre strenge erhitzt werden, ein Theil der arsenichten Säure sich in Krystallen sublimirt, die letzteren dagegen behalten ihre Säure, wenn sie nicht von der Base zum Theil reducirt wird, welches mit einigen arseniksauren Oxydulsalzen geschieht. In verdünnter Salzsäure aufgelöst, geben die Salze der arsenichten Säure mit Schwefelwasserstoffgas einen bedeutenden gelben Niederschlag; die arseniksauren dagegen geben damit kein Schwefelarsenik. Diese beiden Säuren machen, in ihren Verbindungen mit Salzbasen, dieselbe

merkwürdige Ausnahme von der allgemeinen Regel, wie die Säuren des Phosphors, dafs nämlich der Sauerstoff in der Säure nicht immer ein Multipel nach einer ganzen Zahl vom Sauerstoff in der Base ist. So ist z. B. in den neutralen arsenichtsauren Salzen der Sauerstoff der Base $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs der Säure, aber in den basischen $\frac{2}{3}$; in den neutralen arseniksauren Salzen ist der Sauerstoff der Base $\frac{2}{5}$ vom Sauerstoff in der Säure; und in den noch mehr basischen $\frac{3}{5}$ davon. In den sauren Salzen ist er $\frac{1}{5}$ des Sauerstoffs der Säure. Diese Verhältnisse sind dieselben, welche bei den Säuren des Phosphors statt finden. Auch hat Mitscherlich zu den vorher bekannten Aehnlichkeiten zwischen Arsenik und Phosphor die höchst merkwürdige hinzugefügt, dafs die entsprechenden phosphorsauren und arseniksauren Salze sich gewöhnlich mit einer proportionalen Quantität Wasser verbinden, und dafs sie ganz dieselbe Krystallform annehmen, so dafs es für die Figur der Krystalle ganz gleichgültig ist, ob das Radikal der Säure Arsenik oder Phosphor ist, wenn nur die anderen Bestandtheile sich in derselben relativen Sättigungsstufe befinden. Ein Umstand, woraus Mitscherlich für die chemische Proportionslehre sehr wichtige Resultate gezogen hat, die sich auch bei andern Körpern bestätigt haben, dafs nämlich: 1) die Form der zusammengesetzten Körper von der Anzahl oder dem Verhältnifs der kleinsten Theile oder Atome abhängt; und 2) dafs die einfachen oder die für einfach angesehenen Körper in einige wenige Klassen zerfallen, und dafs alle in derselben Klasse befindliche Körper in ihren Verbindungen mit einer gleichen Anzahl Partikeln oder Atomen und andere Stoffe von derselben Natur dieselbe Krystallform hervorbringen. Es ist jedoch hier nicht der Ort, mehr von dieser glücklichen Idee anzuführen, deren Ausführung dem theoretischen Theil der Wissenschaft eine reiche Ernte zu versprechen scheint, und wovon der Leser im dritten Theil eine weitere Auseinandersetzung erhalten wird.

Arsenichtsaure Salze. Diese Salze sind sehr wenig untersucht; die arsenichte Säure ist eine der schwäch-

sten Säuren, und verjagt also nur Wasser und Kohlensäure aus ihren Verbindungen. Arsenichtsaures Kali und Natron sind beide in Wasser auflöslich. Sie werden erhalten, entweder wenn arsenichte Säure mit dem kaustischen Alkali digerirt, oder mit dem kohlensauren gekocht wird. Krystallisirt kann man sie nicht darstellen, sondern sie bilden während des Abdampfens eine Art von Gallerte und trocknen nachher zu einer gelblichen Masse ein, die beim Glühen einen Theil der arsenichten Säure abgiebt. Arsenichtsaures Ammoniak wird erhalten, wenn arsenichte Säure in kaustisches Ammoniak aufgelöst wird. Es kann nicht abgedampft werden; das Ammoniak verfliegt, und die arsenichte Säure krystallisirt, ohne Ammoniak zu enthalten. Die arsenichtsaure Erden werden durch doppelte Zersetzung erhalten. Mit Ausnahme von arsenichtsaurer Strontianerde, die in Wasser auflöslich ist, sind sie unauflöslich, aber sie werden nicht selten in der Auflösung zurückgehalten, wenn sie überschüssiges Alkali enthält. Diese Reihe von Salzen verdient näher studirt zu werden.

Arseniksaure Salze. Ich werde bei der Beschreibung der meisten dieser Salze hauptsächlich dem folgen, was Mitscherlich von denselben angegeben hat. Arseniksaures Kali. Man erhält das neutrale Salz, wenn Arseniksäure mit Kali gesättigt wird. Es bildet eine nicht krystallisirende, zerfließsende Salzmasse. Dieses Salz wird auch erhalten, wenn arsenichte Säure mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, wobei die arsenichte Säure auf Kosten des Wassers oxydirt, und Wasserstoffgas entwickelt wird. Gegen das Ende der Operation erhält man auch zuweilen metallisches Arsenik. Man erhält das saure Salz, wenn man zur Auflösung des neutralen eben so viel Arseniksäure setzt, wie dieses vorher enthielt, oder wenn diese Quantität unbekannt ist, so viel, daſs ein darin getauchtes Lackmuspapier nach dem Trocknen die Röthe behält. Wenn diese Auflösung abgedampft wird, so erhält man groſse und schöne Krystalle, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist. Diese Krystalle sind in der Luft unver-

änderlich. Werden sie in Wasser aufgelöst, so wird das Lackmuspapier von der Auflösung geröthet, aber es nimmt während des Trocknens seine blaue Farbe wieder an. Die Auflösung dieses Salzes schlägt die Erdsalze nicht nieder, weil die sauren arseniksauren Erdsalze im Wasser auflöslich sind. Man erhält dieses Salz gleichfalls, wenn man Salpeter mit arsenichter Säure mischt und die Masse bis zum Glühen erhitzt, sie in Wasser auflöst und zur Krystallisation abdampft. Die Krystalle enthalten eine Quantität Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem in der Base wie 2 : 1 verhält. Man erhält **arseniksaures Natron**, wenn die Säure mit etwas überschüssig zugesetztem, basischem, kohlensaurem Natron gesättigt wird. Es schieſst in groſsen und schönen Krystallen an, die leicht verwittern. Die Grundform der Krystalle ist ein schiefes Prisma, deren Base ein Rhombus ist. Die Auflösung dieses Salzes reagirt alkalisch und zeigt übrigens völlig gleiche Verhältnisse, wie das entsprechende phosphorsaure Salz. Die Krystalle enthalten eine Quantität Krystallwasser, dessen Sauerstoff 12mal so groſs wie derjenige der Base ist, oder 0,548 vom Gewichte der Krystalle ausmacht. — Wenn zu einer Auflösung dieses Salzes so viel Arseniksäure hinzugesetzt wird, daſs alle alkalische Reaction verschwindet und die Auflösung völlig neutral wird, so enthält in dieser Verbindung die Säure $3\frac{1}{3}$mal den Sauerstoff der Base, und sie ist an Zusammensetzung proportional mit dem sauren Salze von Phosphorsäure und Baryterde, welches man erhält, wenn saure phosphorsaure Baryterde mit Alkohol behandelt wird. Die Auflösung dieses Salzes wird im Abdampfen so zersetzt, daſs das vorher erwähnte Salz heraus krystallisirt, und in der Mutterlauge bleibt ein Salz zurück, welches sauer reagirt. Wenn man mit der Auflösung des krystallisirten Salzes, welche alkalisch reagirt, neutrale Salze von *Blei* oder Baryt niederschlägt, so wird die überstehende Flüssigkeit neutral, weil eine vollständige gegenseitige Zersetzung statt findet. Aber wenn die völlig neutrale Auflösung von arseniksaurem Natron zu dieser Fällung angewandt wird, so wird die überstehende

Flüssigkeit sauer, weil die Zusammensetzung der Niederschläge dem arseniksauren Natron, welches krystallisirt, wenn die neutrale Auflösung abgedampft wird, proportional ist. Viele Basen haben eine ausgemachte Neigung mit der Arseniksäure, so wie mit der Phosphorsäure, basische Salze zu bilden; solche sind Kalkerde, Talkerde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd und einige andere. Mischt man eine neutrale Auflösung einer dieser Basen mit der Auflösung von krystallisirtem arseniksauren Natron, so wird ein basisches Salz niedergeschlagen und die Auflösung reagirt sauer. Man erhält saures arseniksaures Natron, wenn die Auflösung des vorhergehenden Salzes so lange mit Arseniksäure versetzt wird, bis die Auflösung salzsauren Baryt nicht mehr niederschlägt. Es krystallisirt nach dem Abdampfen in groſsen, nicht fatiscirenden Krystallen, deren Form ein grades Prisma mit rhombischer Base ist. Diese Krystalle enthalten Wasser, dessen Sauerstoff sich zum Sauerstoff der Base wie 4 : 1 verhält. Arseniksaures Ammoniak wird neutral erhalten, wenn eine ziemlich concentrirte Arseniksäure so lange mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Ueberläſst man dann den Niederschlag einer freiwilligen Verdampfung, so bilden sich nach einigen Tagen groſse und schöne Krystalle, deren Form ein schiefes Prisma mit rhombischer Base ist. Die Auflösung dieses Salzes reagirt, so wie das Natronsalz, alkalisch. Werden die Krystalle der Luft ausgesetzt, so verwittern sie, verlieren die Hälfte der Base und verwandeln sich in ein saures Salz. Diese Krystalle enthalten Wasser, dessen Sauerstoff zu dem in der Base angenommenen wie 3 : 2 ist, und durch Verwittern verlieren sie bloſs Ammoniak, aber nicht Wasser. Man erhält saures arseniksaures Ammoniak, wenn die neutrale Verbindung mit Säure übersättigt wird. Bei einer langsamen, freiwilligen Abdampfung, schieſst es in groſsen, regelmäſsigen Krystallen an, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist, und die in der Luft nicht verändert werden. Sie enthalten Wasser,

dessen Sauerstoff sich zu demjenigen der Base wie 3 : 1 verhält. Arseniksaures Ammoniak wird durch eine trokkene Destillation zersetzt, und giebt Ammoniak, Wasser, Stickstoffgas und reducirtes Arsenik. Das saure Salz giebt zugleich arsenichte Säure und kein Ammoniak. Basisches arseniksaures Ammoniak ist, so wie das phosphorsaure, in Wasser schwer auflöslich. Man erhält arseniksauren Baryt, wenn eine Auflösung von krystallisirtem arseniksaurem Natron in eine Auflösung von salszsaurem Baryt getröpfelt wird. Der sich zuerst bildende Niederschlag verschwindet, aber bald schlägt sich die neutrale Verbindung als eine schuppicht-krystallinische Masse nieder. Es ist in Wasser sehr schwer auflöslich, aber nicht so unauflöslich, daſs es nicht unter fortgesetztem Waschen merklich aufgelöst wird. Es enthält Wasser, dessen Sauerstoff 2mal so viel, wie der der Base, beträgt, und 0,1182 vom Gewicht des Salzes ausmacht. Wenn man, anstatt das Natronsalz zum Barytsalze zu setzen, in umgekehrter Ordnung das Gemenge macht, so entsteht in der Auflösung saure arseniksaure Baryterde, und es bildet sich ein Gemenge von basischer und neutraler arseniksaurer Baryterde. Saure arseniksaure Baryterde wird erhalten, wenn Arseniksäure mit Baryterde gesättigt wird, bis daſs sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Man kann das Salz in Krystallen erhalten und es ist in Wasser leicht auflöslich. Wird arseniksaurer Baryt mit ätzendem Ammoniak behandelt, so erhält man basische arseniksaure Baryterde, ein in Wasser unauflösliches Salz, welches keine Kohlensäure aus der Luft anzieht, und worin die Säure mit $1\frac{1}{4}$mal so viel Base, wie im neutralen, verbunden ist. Arseniksaure Strontianerde verhält sich wie die arseniksaure Baryterde. Arseniksaure Kalkerde wird auf dieselbe Weise und mit denselben Vorsichtsmaſsregeln, wie das Barytsalz, erhalten. Es kommt in der Natur in kleinen nadelförmigen Krystallen, oder in einer verworrenen Masse vor. Es ist dann nicht selten von etwas arseniksaurem Kobalt rosenroth gefärbt. Es wird in der Mineralogie Pharmacolith genannt, und kommt sehr selten vor.

Dieses Salz enthält 0,24 Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Base wie 3 : 1 verhält. Saure arseniksaure Kalkerde ist in Wasser auflöslich und kann in Krystallen erhalten werden. Das basische Salz ist unauflöslich. Arseniksaure Talkerde, Yttererde, Beryllerde, Thonerde und Zirkonerde, sind in Wasser unauflöslich. Die sauren Salze sind auflöslich, aber ob sie zum Krystallisiren gebracht werden können, ist unbekannt. Mit ätzendem Ammoniak behandelt, geben sie basische, im Wasser unauflösliche und in der Luft unveränderliche Salze.

Auf Pflanzen und auf lebendige Thiere wirkt dieses Metall, ohne Ausnahme, wie ein zerstörendes Gift. Die Arseniksäure und nach ihr die arsenichte Säure sind die giftigsten Verbindungen dieses Metalls. Ihre Salze und das Schwefelmetall sind es in weit geringerem Grade. Es ist eine für Jeden nützliche Kenntnifs, die Erscheinungen zu kennen, welche den Argwohn, dafs eine Vergiftung mit diesem gefährlichen Metalle statt gefunden habe, erlauben, und zu wissen, welches die Mittel sind, die man dagegen versuchen mufs. Die Symptome, welche von einer gefährlichen Dose Arsenik erzeugt werden, fangen ungefähr eine Viertelstunde nach dem Verschlucken des Giftes an. Zuerst fühlt der Leidende Schmerzen im Magen mit Angst begleitet, danach kommt eine brennende Hitze im Magen und in den Gedärmen, mit einem beinahe nicht zu stillenden Durst; darauf stellen sich nach einander Erbrechen, fürchterliche Kolikschmerzen und bisweilen ein gewaltsamer Durchfall ein, wobei der Mastdarm die Oberhaut verliert und angefressen wird; kalter Schweifs, Ohnmachten, peinlicher Krampf in Armen und Beinen, Besinnungslosigkeit, Zuckungen und endlich der Tod. Dieser schreckliche Zustand kann oft 5 bis 10 Stunden und darüber dauern. Der todte Körper schwillt stark auf, und wenn er blutvoll war und die Jahreszeit warm ist, kommt er schnell in eine stinkende Fäulnifs, woran jedoch das Arsenik eigentlich keinen Theil hat. Bei der Leichenöffnung findet man das innere Häutchen

des Magens entzündet, hie und da angefressen und zerstört; es ist jedoch nicht ohne Beispiel, dafs es Arsenikvergiftungen gegeben hat, wobei keine inflammatorischen Zufälle sichtbar gewesen sind. Die Gefäfse des Gehirns sind mit Blut überfüllt und nicht selten ist eins oder das andere davon geborsten, so dafs sich hier im Gehirn ganz dieselben Erscheinungen wie beim Stickflufs, obgleich in höherem Grade, zeigen. Da die Gesetze Leben für Leben fordern, so ist es nöthig, dafs alle diese Zeichen einer geschehenen Vergiftung auch durch die wirkliche Anwesenheit des Giftes in dem Inhalte des Magens und der Gedärme, oder in den Stoffen, deren sich der Kranke durch das Erbrechen entledigt hat, bestätigt werde. Trifft man darunter kleine weifse, schwere Körner, die, wenn sie auf glühenden Kohlen vor der Flamme des Löthrohrs erhitzt werden, mit dem bekannten Geruch des Arseniks sich verflüchtigen, oder, wenn sie am Boden einer an dem einen Ende zugeblasenen gläsernen Röhre mit Kohle zum Glühen gebracht werden, ein graues, metallisches Sublimat geben, so ist die Sache leicht entschieden. Man untersucht, ob sich solche Körner darin befinden, auf die Weise, dafs der ganze Inhalt des Magens und der Gedärme in Wasser gelegt und damit ausgerührt werden, da die Arsenikkörner eher als die anderen Substanzen zu Boden sinken und gesammelt werden können. Man untersucht auch die innere Haut des Magens, besonders die am meisten inflammirten Stellen, ob sich keine Körner von arsenichter Säure daran festgesetzt haben. Ist die Vergiftung mit Arseniksäure oder mit aufgelöster arsenichter Säure geschehen, oder ist das Gift sehr fein gepulvert gewesen, so ist diese mechanische Behandlung ohne Erfolg. Man zerschneidet dann die Häute des Magens und legt sie in die Flüssigkeit, die man mit einigen Drachmen ätzendem Kali kocht, um alle arsenichte Säure, die sich vielleicht darin befinden möchte, aufzulösen. Die erhaltene Auflösung wird filtrirt, bis zum Kochen erhitzt, und unter fortwährendem Kochen mit Salpetersäure gemischt, die man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich etwas ab-

scheidet, und bis die Flüssigkeit stark sauer und klar ist, und eine hellgelbe Farbe erhalten hat. Sie wird dann bei der Siedhitze filtrirt, nachher beinahe, aber nicht völlig, mit kohlensaurem Kali gesättigt und bis zum Kochen erhitzt, um die Kohlensäure zu verjagen; dann wird sie mit klarem Kalkwasser, so lange sich ein Niederschlag zeigt, gekocht. Das Kalkwasser sättigt erst die überflüssige Säure, und schlägt sich darauf mit der arsenichten Säure als arsenichtsaurer Kalk, und mit Phosphorsäure, nebst anderen in der Salpetersäure aufgelösten thierischen Stoffen, nieder. Wenn man, statt die Säure mit Kalkwasser zu sättigen, zuerst kaustisches Alkali zusetzt, bis daſs die Flüssigkeit alkalisch wird, und darauf Kalkwasser zugieſst, so entsteht kein Niederschlag, weil die arsenichtsaure Kalkerde vom Alkali in der Auflösung zurückgehalten wird. Der erhaltene Niederschlag wird aufs Filtrum genommen, mit warmen Wasser gewaschen und getrocknet. Er wird jetzt mit der Hälfte seines Gewichts feingeriebener verglaster Boraxsäure gemischt, in eine kleine gläserne Retorte, oder, was noch besser ist, in eine, an einem Ende zugeblasene, gläserne Röhre gelegt, wo er zum völligen Glühen erhitzt wird. Die Boraxsäure treibt die arsenichte Säure aus, die, wenn sie vorhanden war, vom Kohlenstoff zu Arsenikmetall reducirt wird und sich in der gläsernen Röhre etwas über der glühenden Mischung sublimirt. Die gläserne Röhre überzieht sich da mit einem spiegelglänzenden Metallüberzug, oder, wenn die Quantität sehr geringe war, mit einem grauen Mehl, welches mit Behutsamkeit herausgenommen, und, auf Papier mit einem harten Körper, z. B. Eisen oder Glas, gerieben, metallischen Glanz annimmt. Wird das Papier angezündet und läſst man es glimmen, so riecht man den Rauch von verflüchtigtem Arsenik, und wenn ein wenig vom Sublimat, mit Salmiakwasser angefeuchtet, auf ein polirtes Kupferblech gelegt, und, mit einem anderen Kupferbleche bedeckt, schnell erhitzt wird, so entsteht an der Stelle eine zinnfarbige Legirung von Arsenik und Kupfer. Dieses letztere ist jedoch ein Versuch, der leicht miſslingt.

Uebrigens kann man zur weiteren Bestätigung der Probe eine kleine Portion der mit Alkali beinahe gesättigten Flüssigkeit, ehe das Kalkwasser zugesetzt wird, abnehmen und sie prüfen, *a)* mit Schwefelwasserstoffgas, welches, durchgeleitet, das Arsenik, wenn es darin enthalten sein sollte, reducirt und als gelbes Schwefelarsenik niederschlägt, und *b)* man schlägt die Salzsäure mit salpetersaurem Silber nieder, filtrirt und versetzt die saure silberhaltige Flüssigkeit, zur genauen Sättigung, mit sehr verdünntem Ammoniak, wobei, wenn sich Arsenik in der Flüssigkeit befand, ein leichter Niederschlag gebildet wird, welcher sich durch Ammoniak mit gelber Farbe auflösen läſst. Phosphorsäure macht auch mit Silber einen gelben Niederschlag, aber er läſst sich im Ammoniak weit schwerer auflösen, und die Flüssigkeit wird nicht davon gefärbt. Hiebei muſs man sich doch erinnern, daſs der Ueberschuſs von Ammoniak den Auflösungen aller thierischen Stoffe in Säuren eine gelbliche Farbe giebt; diese Probe kann also zu vielen Irrungen Anlaſs geben, wenn man sich nur danach richtet. *c)* Man macht die Flüssigkeit alkalisch durch ein wenig Alkali, und versetzt sie mit schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch Scheelisches Grün niedergeschlagen wird. Man führt als einen Beweis von der Unzuverlässigkeit dieser Reactionsproben an, daſs sie mit einem Absud von Zwiebeln nachgemacht werden können, welches in England zu einem medicinisch-gerichtlichen Versehen Anlaſs gegeben hat. Nur allein die Reductionsprobe kann als sicher angesehen werden und macht alle andern überflüssig. Wenn diese nicht gelingt, ist das Resultat immer unzuverlässig, auch wenn man bei der Behandlung des Kalkniederschlages auf Kohle vor dem Löthrohr den Arsenikgeruch zu erkennen glaubt; denn ein an diese Versuche wenig gewöhnter Untersucher kann oft im Geruch der in diesem Niederschlage enthaltenen thierischen Stoffe einen Arsenikgehalt zu erkennen glauben, der sich gar nicht darin befindet. — Nach dem Eintreffen aller dieser Umstände kann man mit Gewiſsheit erklären, daſs der Verstorbene mit Arsenik vergiftet war. Ich muſs jedoch dabei erinnern,

dafs kein Arzt oder Chemiker ein gesetzlich bestätigtes Zeugnifs über eine solche Untersuchung, wobei Gift gefunden worden war, abliefern sollte, wenn er nicht selbst beim Herausnehmen der Masse gegenwärtig gewesen ist, oder wenn sie nicht in der Gegenwart gültiger Zeugen herausgenommen und sogleich mit den Siegeln und der Aufschrift dieser Zeugen versehen und bestätigt war, um hierdurch allen Unterschleifen, die sonst das Interesse einzelner Personen vielleicht verursachen könnten, auszuweichen.

Wenn man den Verdacht hegt, dafs ein plötzlich erkrankter Mensch Gift erhalten hat, sind dreierlei Rettungsmittel zu versuchen: *a)* Brechmittel, die das Gift ausleeren; *b)* neutralisirende Mittel, die seine Giftigkeit aufheben oder vermindern, und *c)* involvirende, welche die Gedärme gegen den Reiz des Gifts bedecken. Keines dieser Mittel darf versäumt werden. Man fängt mit Brechmitteln an, um die Ausleerung durch das Erbrechen zu erleichtern, welches das Gift gewöhnlich selbst hervorbringt; man giebt eine Menge lauwarmes Wasser oder Milch mit ein wenig Alkali versetzt, um ihr einen ekelhafteren Geschmack zu geben. Brechwurzel pafst gegen die Vergiftung mit Arsenik besser als andere Brechmittel, weil sie die Reizbarkeit des Magens weniger erhöht. Aber man zieht öfters schwefelsaures Zinkoxyd vor, wegen seiner schnellen Wirkung, wobei das Arsenik nicht Zeit hat, auf die inneren Häute des Magens zu wirken. Man mufs das beim Erbrechen ausgeleerte einsammeln, um es untersuchen zu können, weil die gröfste Menge des Gifts öfters auf diesem Wege fortgeht. Darauf werden neutralisirende Mittel gegeben; gegen das Arsenikgift sind dies die Alkalien oder schwefelwasserstoffhaltiges Wasser. Die ersteren verdienen den Vorzug, weil sie immer zur Hand sind, man braucht blofs auf gewöhnliche Asche kochendes Wasser zu giefsen und die Lauge mit Milch oder mit einer etwas dicken Hafersuppe zu mischen, den Kranken davon recht viel verzehren zu lassen, und immer die Dose zu wiederholen, so oft sie durch Erbrechen wieder ausge-

leert worden ist. In Ermangelung der Lauge, kann man sich einer Auflösung von harter Seife bedienen, die jedoch nicht so wirksam ist. Das Alkali verbindet sich mit der arsenichten Säure zu arsenichtsaurem Kali, welches weit weniger giftig ist, wobei die Milch oder die Hafersuppe die Häute des Magens bekleidet und sie gegen den Reitz dieser schädlichen fremden Stoffe schützt. Ich kann nicht entscheiden, ob schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, da wo es herbeigeschafft werden kann, dem Alkali vorzuziehen ist; denn es ist mir nicht bekannt, daſs man zwischen der Giftigkeit des Salzes und des Schwefelarseniks eine Vergleichung gemacht hat. Sollte diese Vergleichung zum Vortheil des letzteren ausfallen, so würde es vielleicht am besten sein, 15 bis 20 Gran Schwefelkali zu geben, welches man in sehr vielem, z. B. $\frac{1}{4}$ Berliner Quart, Wasser auflöst. Darauf lasse man Thee mit Essig trinken, um das Schwefelwasserstoffgas im Magen zu entwickeln, so wie man es gegen zu starke Wirkungen von Quecksilbermitteln zu machen gewohnt ist. Neben allem diesen muſs man die involvirenden Mittel nicht sparen, unter welchen die Milch den ersten Platz einnimmt. Nachdem alle Lebensgefahr aufgehört hat, bleibt eine Empfindlichkeit in den Gedärmen zurück, die oft durch Unvorsichtigkeit und schlechte Behandlung den Tod zur Folge haben kann. Diese Empfindlichkeit fordert einen oft wiederholten Gebrauch von Opium und Milchdiät. Im Allgemeinen ist es weit leichter, alte als junge Leute zu retten, und unter Thieren hat man gefunden, daſs sehr alte, oft ohne bedeutend davon beschwert zu werden, Dosen vertragen, die junge Thiere von derselben Gattung schnell tödten.

3. Chrom. (*Chromium.*)

Dieses Metall wurde im Jahre 1797 von Vauquelin in einem sibirischen Fossil, Bleispath genannt, entdeckt, wobei er fand, daſs dieses Fossil chromsaures Blei war. Man hat nachher dieses Metall als einen Bestandtheil verschiedener anderer Mineralien angetroffen.

Man erhält es in metallischer Form durch Reduction seiner Oxyde mit Kohlenpulver auf gewöhnliche Weise. Es hat keine bedeutende Verwandtschaft zum Sauerstoff; seine Verbindungen mit dem Sauerstoff werden daher leicht wieder aufgehoben; aber es miſslingt oft, es in eine Kugel zusammengeflossen zu erhalten, weil es im höchsten Grade schwerflüssig ist. Das Metall ist weiſsgrau, etwas glänzend, spröde, und wird, nach Richter, vom Magnet schwach angezogen. Es wird sehr langsam oxydirt und erhält sich unverändert in der Luft. Von Säuren wird es nur wenig angegriffen, selbst sogar vom Königswasser nur unbedeutend; dies löst unter fortgesetztem Kochen nur sehr wenig davon auf.

Das Chrom hat drei Oxydationsstufen: Das Oxydul, das Oxyd und die Säure.

a) Das Chromoxydul ist ein grünes Pulver. Man erhält es, wenn die Säure oder ihre Verbindung mit Quecksilberoxydul geglüht wird, wobei die Säure einen Theil ihres Sauerstoffs verliert und das Oxydul zurückbleibt. Es bildet sich ebenfalls, wenn man das Metall stark glüht, wobei es an seiner Oberfläche eine Rinde bildet, welche das Metall gegen die weitere Einwirkung der Luft schützt. Man kann es aus chromsaurem Bleioxyd erhalten, wenn es mit einem Gemenge von Salzsäure und Alkohol digerirt wird, wobei sich, auf Kosten des Sauerstoffs der Chromsäure, Aether bildet, und salzsaures Chromoxydul sich in der spirituösen Flüssigkeit auflöst, während salzsaures Bleioxyd unaufgelöst zurückbleibt. Es wird auch aus chromsaurem Kali erhalten, wenn man dieses mit Salzsäure übersättigt und Schwefelwasserstoff in die Auflösung leitet, wodurch die Chromsäure zum Oxyd reducirt wird; dieses wird von der Salzsäure in der Auflösung zurückgehalten, und kann nachher durch kohlensaures Kali daraus niedergeschlagen werden; der Niederschlag ist jedoch kohlensaures Chromoxydul. Schlägt man die Auflösung von salzsaurem Chromoxydul mit einem ätzenden Alkali nieder, so bekommt man einen graugrünen Niederschlag, der das Hydrat des Oxyduls ist. Dieses löst sich wieder auf, wenn

ein Ueberschuſs des kaustischen Alkali's zugesetzt wird, aber es schlägt sich wiederum nieder, wenn man die Auflösung eine Zeit lang kocht. Vom Ammoniak wird es sehr unbedeutend aufgelöst, weswegen man sich auch, um es niederzuschlagen, am liebsten desselben bedient. Das Hydrat des Chromoxyduls nimmt nach dem Trocknen eine grünere Farbe an, gerade als wenn es noch naſs war. Bis zu einem geringeren Grade von Hitze erwärmt, giebt es sein Wasser ab und wird dunkelgrün oder beinahe schwarz. So lange es sein Wasser behält, ist es in Säuren leicht auflöslich, aber nachdem dieses entwichen ist, löst es sich sehr langsam auf. Erhitzt man das wasserfreie Oxyd in einem Tiegel bis zum Glühen, so geräth es, bei einer gewissen Temperatur, auf einen Augenblick in vollen Brand, und nachdem dieser vorbei ist, sinkt die Temperatur zu der des umgebenden Tiegels wieder herunter. Dabei gewinnt es weder, noch verliert es an Gewicht (ein Verlust trifft bisweilen ein, wenn es nicht recht ausgewaschen gewesen ist), und die Erscheinung geschieht in offenen und geschlossenen Gefäſsen auf gleiche Art *). Nach der Abkühlung hat es seine Farbe verändert; es hat jetzt eine schöne grüne Farbe und wird nicht mehr von Säuren aufgelöst, sondern muſs, um von diesen wieder aufgelöst werden zu können, mit Salpeter oder mit Kali geschmolzen, und dadurch in Chromsäure verwandelt werden. In diesem Zustande ist das Chromoxydul bisher am meisten bekannt gewesen, weil man es durch Glühen des chromsauren Quecksilbers, welches die gewöhnlichste Bereitungsmethode gewesen ist, in diesem Zustande erhält. Das Chromoxydul enthält beinahe 30 pC. Sauerstoff.

Schwefelsaures Chromoxydul ist in Wasser auflöslich. Zur Trockne abgedampft und gelinde gebrannt, wird es zersetzt, und wird nachher nicht mehr in Wasser aufgelöst. Schwefelichte Säure löst auch das Oxydul sehr leicht auf. Salpetersaures Chromoxydul ist grün;

*) Ich habe im ersten Theil beim Salzsäuresuperoxyd von dieser Erscheinung gesprochen.

es wird in Wasser leicht aufgelöst; geglüht wird es zersetzt, und der Rückstand ist grünes Oxydul. Die Salpetersäure kann, auch durch wiederholtes Kochen, das Chromoxydul nicht zur Säure oxydiren. Enthält das Gemenge ein Alkali, besonders Ammoniak, so entwickelt sich, wenn sie concentrirt wird, Stickstoffoxydgas, und die Auflösung ist roth. Alkalien schlagen Chromoxyd mit rothbrauner Farbe nieder. Man erhält auch dieses rothe Salz, wenn man salpetersaures Chromoxydul nur so gelinde erhitzt, daſs das Salz nicht völlig zersetzt wird. Salzsäure löst das Hydrat des Oxyduls leicht auf; die Verbindung ist grün; sie wird in Alkohol und Wasser leicht aufgelöst. Zur Trockne abgedampft, wird sie durch Glühen nicht zersetzt; es sublimirt sich eine kleine Portion mit rother Farbe. Sie wird nachher in Wasser völlig aufgelöst. Phosphorsaures Chromoxydul ist smaragdgrün und wird in Wasser leicht aufgelöst. Kohlensaures Chromoxydul hat man noch nicht erhalten können. Der graugrüne Niederschlag, den man von kohlensauren Alkalien aus neutralen chromsauren Salzen erhält, ist eine Verbindung von basischem kohlensauren Chromoxydul mit Chromoxydhydrat. Die Base ist zwischen beiden gleich getheilt, der Sauerstoff der Kohlensäure macht die Hälfte, und derjenige des Wassers den vierten Theil des im Oxydul enthaltenen aus. Kleesaures Chromoxydul ist ein leicht auflösliches Salz, dessen Auflösung, in Masse gesehen, ins Amethystrothe spielt.

b) Das Chromoxyd ist dunkelroth oder braun. Man erhält es, auſser der beim salpetersauren Chromoxydul angeführten Art, auch wenn eine Auflösung von Chromsäure mit schwefelichter Säure gemischt wird, welche die Säure in rothes Oxyd verwandelt und schwefelsaures Chromoxyd giebt. Wird viel schwefelichte Säure zugesetzt, so entsteht schwefelsaures Chromoxydul, und die Flüssigkeit wird grün. Die rothe Flüssigkeit wird mit Aetzalkali niedergeschlagen, und der braune Niederschlag wohl gewaschen. In Säuren aufgelöst, giebt es eigene Salze, die sich durch ihre schmutzigrothe Farbe von den Oxydulsalzen

unterscheiden, und die von desoxydirenden Stoffen in Oxydulsalze verwandelt werden. Sie sind übrigens wenig bekannt. Das Chromoxyd wird im Glühen zum Oxydul reducirt.

c) Chromsäure wird gebildet, wenn das Chromoxydul mit Salpeter, mit oxydirtsalzsaurem Kali, oder blofs mit Alkali geglüht wird; aber es bildet sich dann nicht in verschlossenen Gefäfsen, in welchen die Luft zu der geschmolzenen Masse keinen Zutritt hat. In der Natur kommt diese Säure fertig gebildet, und theils mit Bleioxyd, theils mit Kupferoxyd verbunden vor. Im Allgemeinen bedient man sich zum Ausziehen der Chromsäure eines Fossils, Chromeisen genannt, welches von den Erzen dieses Metalls am gewöhnlichsten vorkommt, und welches eine Verbindung von Eisenoxyd mit Chromoxydul zu enthalten scheint. Man erhält daraus die Säure auf folgende Weise: 2 Th. feingeriebenes Steinpulver werden mit 1 Th. Salpeter genau gemengt und sehr stark und lange in einem hessischen Tiegel geglüht. Die gebrannte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, und das Unaufgelöste, welches aus Eisenoxyd und nicht zerlegtem Steinpulver besteht, wird zum Abscheiden des Eisenoxyds mit Salzsäure digerirt, worauf das unaufgelöste Pulver aufs Neue mit Salpeter gebrannt wird. Die erhaltene alkalische, gelbe oder rothe Flüssigkeit wird mit Salzsäure oder Salpetersäure gesättigt und mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen, bis dafs der ganze Gehalt an Chromsäure ausgefällt ist. Der chromsaure Baryt wird auf ein Filtrum gesammelt, wohl gewaschen und in Salpetersäure aufgelöst, woraus die Baryterde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wird; dieses mufs jedoch mit solcher Genauigkeit geschehen, dafs nicht mehr, als was zum Niederschlagen nöthig ist, hinzugesetzt wird. Die Operation ist gehörig vor sich gegangen, wenn in der sauren Flüssigkeit weder Barytsalz, noch Schwefelsäure einen Niederschlag bilden. Man mufs etwas Barytsalz noch hinzusetzen, um die vielleicht überschüssig angewandte Schwefelsäure auszufällen. Die von Schwefelsäure und Baryterde so viel als möglich befreite Flüssigkeit wird bei gelin-

gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, wieder aufgelöst und aufs Neue abgeraucht. Es ist nöthig, dieses mehrere Male zu wiederholen, wenn die Säure von anhängender Salpetersäure recht frei erhalten werden soll. Meisner hat gezeigt, daſs es jedoch nicht möglich ist, den ganzen Gehalt von Salpetersäure auf diese Weise abzuscheiden, und daſs man die so bereitete Chromsäure kaum zum Krystallisiren bringen kann. Nach seiner Vorschrift zerlegt man chromsauren Baryt mit Schwefelsäure, wobei man eine rothe Auflösung von saurem chromsauren Baryt erhält, welche man mit mehr Schwefelsäure in kleinen Portionen versetzt, so lange sich noch etwas schwefelsaurer Baryt bildet, und mit der Vorsicht, daſs kein merklicher Ueberschuſs von Schwefelsäure zugesetzt wird. Man dampft sie zur Consistenz von Syrup ein, und läſst sie dann an einem warmen Orte zur weiteren Abdampfung stehen, wobei die Chromsäure endlich krystallisirt. Ob die mit Salpetersäure bereitete, nicht krystallisirende Chromsäure eine chemische Verbindung der Salpetersäure mit der Chromsäure sei, ist noch nicht ausgemacht; daſs aber die krystallisirte, aus Schwefelsäure und chromsaurem Baryt erhaltene krystallisirte Chromsäure eine chemische Verbindung der Schwefelsäure mit der Chromsäure ist, hat Gay-Lussac bewiesen. Die isolirte Chromsäure ist daher bis jetzt noch unbekannt.

Die Verbindung der Chromsäure mit der Schwefelsäure hat eine sehr tiefe rothe Farbe und einen scharfsauren und nachher herben metallischen Geschmack. Sie schieſst nur langsam in kleinen rubinrothen Octaëdern an. Erhitzt man diese Säure, so entweicht auch ein Theil des Sauerstoffs, und es bleibt grünes oder braunes Oxyd zurück. Sie wird von Schwefelwasserstoffgas, von schweflichter Säure, Eisenoxydul, Kupferoxydul, Zinnoxydul und zum Theil auch von Quecksilberoxydul, zum grünen Oxyd reducirt. Salzsäure oxydirt sich auf ihre Kosten und giebt, wenn sie zusammen digerirt werden, salzsaures Superoxydul, und salzsaures Chromoxydul bleibt zurück. Ein Gemenge von Chromsäure und Salzsäure löst, so wie Königs-

wasser, Gold auf. Die Säure wird sogar vom Sonnenlicht allmählig zum Oxydul reducirt. Von Alkohol wird sie auch zersetzt und bildet dann Aether, besonders wenn eine andere Mineralsäure hinzukommt.

Neulich hat ein gewisser Brandenburg zu zeigen gesucht, daſs es keine Chromsäure giebt; aber Meisner und Döbereiner haben bewiesen, daſs die Versuche, auf welche er sich stützte, unrichtig waren.

Man hat die Zusammensetzung der Chromsäure nur durch indirecte Versuche ausfindig machen können; man hat bestimmt, wie viel Chromoxydul man von einem chromsauren Salze erhält, worin die Quantität der Base bekannt war, und aus dem Gewichtsverlust schloſs man auf den Sauerstoff, welchen die Säure bei der Verwandlung in Oxydul verloren hatte. Auf diese Art hat man gefunden, daſs die Säure auf derselben Quantität Metall doppelt so viel wie das Oxydul, oder auf Hundert Theile 45,87 Th. Sauerstoff enthält. Die Sättigungscapacität der Säure in ihren neutralen Salzen ist $\frac{1}{3}$ davon oder 15,29, und in ihren basischen Salzen die Hälfte oder 22,935.

Die Chromsäure giebt mit allen Salzbasen eigene Salze, die mehrentheils von gelber oder rother Farbe sind, wovon dieses Metall seinen Namen erhalten hat, der aus dem griechischen Worte χρῶμα, Farbe, hergeleitet ist. Chromsaures Kali kann sowohl neutral als sauer erhalten werden. Ersteres ist citronengelb. Im Erwärmen wird es roth, erkaltet nimmt es seine gelbe Farbe wieder an; bei langsamer Abdampfung schieſst es in Krystallen an; es hat groſse Neigung zum Effloresciren und bildet beim schnellen Eintrocknen eine gelbe Salzmasse. Dieses Salz hat eine so starke färbende Kraft, daſs es, nach Thomsons Versuchen, 40,000mal seines Gewichts Wasser merklich gelb macht, und wird es mit 20mal so viel Salpeter gemischt, in Wasser aufgelöst und bis zur Krystallisation des Salpeters eingedampft, so färbt sich dieses eben so gelb, wie das chromsaure Salz selbst. Es hat einen bitteren, unangenehmen Geschmack, der ganze 24

Stunden im Munde zurückbleibt. Es löst sich in kochendheifsem Wasser in allen Verhältnissen auf, und 100 Theile Wasser, von + 15° Temperatur, lösen $48\frac{1}{3}$ davon auf; durch diese grofse Auflöslichkeit erhält man die Verbindung, nachdem man das Chromeisen mit Salpeter geschmolzen hat und aus der Auflösung der geschmolzenen Masse den Salpeter hat herauskrystallisiren lassen, ziemlich rein. Im Alkohol ist es unauflöslich. Es schmilzt sehr langsam bei einer höheren Temperatur, und leuchtet mit grüner Farbe, so lange es geschmolzen ist. Saures chromsaures Kali hat eine tiefe, feuerrothe Farbe. Es schmeckt metallisch und bitter. Wasser von + 15° löst $\frac{1}{10}$ seines Gewichts davon auf, aber es wird nicht in Alkohol aufgelöst. Im Glühen schmilzt es zur durchsichtigen, rothen Masse, die beim Erkalten orangengelb und halb durchsichtig wird. Nach Thomsons Versuchen ist das Kali darin mit doppelt so viel Säure gesättigt, als im neutralen Salze. Chromsaures Natron erhält man auf dieselbe Weise, sowohl sauer als neutral. Dieses ist gelb, die Krystalle desselben durchsichtig und im geringen Grade in Alkohol auflöslich. Chromsaures Ammoniak bildet beim Abdampfen eine gelbe Efflorescenz, wird bei einer erhöhten Temperatur leicht zersetzt und läfst bei Wiederauflösung das braune Oxyd zurück. Chromsaurer Baryt und Strontian sind unauflöslich und bilden ein blasses, citronengelbes Pulver. Chromsaurer Kalk ist in Wasser leicht auflöslich, und giebt bei der Abdampfung seidenähnliche Krystallschuppen von gelbbrauner Farbe. Chromsaure Talkerde ist leicht auflöslich und krystallisirt in grofsen, völlig durchsichtigen, topasgelben, sechsseitigen Prismen; gröfsere Krystalle dieses Salzes sind orangengelb. Chromsaure Beryllerde ist unauflöslich und gelb. Mit Ueberschufs von Säure giebt sie eine gelbe Auflösung, die zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet, und die man nicht krystallisiren lassen kann. Mit Schwefelsäure gemischt, soll sie ein Doppelsalz mit zwei Säuren geben. Chromsaure Yttererde ist leicht auflöslich, und kry-

stallisirt in kleinen, gelben, rechtwinklichten Prismen oder Cuben. Die Salze, welche die Chromsäure mit den Metalloxyden giebt, werden, soweit sie bekannt sind, jedes an seinem Ort angeführt werden. Die meisten sind in Wasser unauflöslich, und werden, mit Entwickelung von oxydirtsalzsaurem Gas, in Salzsäure aufgelöst. In Salpetersäure sind sie gröſstentheils unauflöslich, aber sie werden sehr leicht aufgelöst, wenn ein wenig Alkohol oder sogar Zucker zugesetzt, und das Gemenge digerirt wird. Die Chromsäure wird dann zum Oxydul reducirt, und die Salpetersäure löst sowohl diese, als das Metalloxyd, womit die Chromsäure verbunden war, auf.

Schwefelchrom erhält man, wenn Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über Chromoxydul, welches in einer Röhre von Porzellan weiſsglüht, geleitet werden. Man kann es auch erhalten, wenn Schwefel und salzsaures Chromoxydul zusammen erhitzt werden; aber dann ist die Zersetzung nicht vollständig. Das Schwefelchrom ist hellgrau von Farbe, sieht nicht metallisch aus, und giebt, wenn es in einem Mörser gerieben wird, ein schwarzes Pulver, welches durch hartes Reiben zum Zusammenbakken gebracht werden, und metallischen Glanz erhalten kann, welcher dann eisengrau ist. Das vom salzsauren Salze erhaltene hat eine losere Textur, und wird durch Reiben leichter metallisch. In offener Luft erhitzt, läſst es sich leicht rösten. Es wird von Salpetersäure, aber noch leichter von Königswasser aufgelöst; ist aber die Zersetzung nicht vollständig gewesen, so daſs sich in der Masse noch unreducirtes Chromoxydul befindet, so bleibt dieses unaufgelöst zurück. Es wird weder von Kali, noch von Hydrothionalkali aufgelöst. Schwefelchrom kann auf dem nassen Wege nicht hervorgebracht werden, sondern Hydrothionalkali schlägt das Hydrat des Chromoxyduls, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, nieder. Schwefelchrom enthält den Schwefel in dem Verhältniſs, welches erfordert wird, um neutrales schwefelsaures Chromoxydul zu bilden, d. i. 46 pC. seines Gewichts.

Die Verbindungen dieses Metalls mit Phosphor, Kohlenstoff und Boron, sind nicht bekannt.

Ob dieses Metall in einem Fossil enthalten sei, findet man, wenn man es mit Alkali glüht, wobei sich chromsaures Alkali bildet, welches, wenn die alkalische Masse in Wasser aufgelöst wird, der Auflösung eine gelbe Farbe giebt, die auch von kleinen Portionen Chromsäure ziemlich sichtbar ist. Man sättigt darauf das freie Alkali mit Salpetersäure, und mischt das neutrale Salz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches von der Chromsäure mit rother Farbe niedergeschlagen wird. Wenn man nachher den Quecksilberniederschlag glüht, so bleibt grünes Chromoxyd zurück. Ist der Gehalt an Chrom nur gering, so kann man ihn sicherer auf die von Vauquelin vorgeschlagene Weise finden. Die gelbe alkalische Flüssigkeit wird, mit Salpetersäure gesättigt, zur Trockne abgedampft, wieder aufgelöst, durchgeseihet, mit einem Ueberschufs von Salpetersäure versetzt und mit ein wenig Hydrothionammoniak gemischt, womit sie in einer verstopften Flasche digerirt wird. Die Chromsäure wird davon zu Oxydul reducirt. Das freigemachte Schwefelwasserstoffgas wird darauf durch Kochen verjagt und die Flüssigkeit im Kochen mit kaustischem Kali gefällt, wobei grünes Chromoxydul abgeschieden wird.

Man bedient sich des Chromoxyduls in mehreren Fabriken als grüne Farbe zur Emaillen- und Porzellanmalerei. Es kann jeden Wärmegrad vertragen, ohne verdorben zu werden, welches oft mit den Oxyden des Kupfers geschieht. Eine grüne Emaille von Chromoxydul, auf Blättern von Silber oder Kupfer gelegt, giebt einen goldähnlichen Ueberzug. Die Verbindung der Chromsäure mit Bleioxyd ist eine schöne und unveränderliche gelbe Malerfarbe, die fabrikenmäfsig bereitet und besonders zum Malen von Wagen angewandt wird.

4. Molybdän. (*Molybdaenum.*)

Dieses Metall wurde im Jahre 1788 von Scheele in einem graphitähnlichen Fossil entdeckt, welches man bis

zu seiner Zeit mit Graphit verwechselt hatte, und welchem er den griechischen Namen des Graphits, Molybdaena, gab. Dieses Fossil besteht aus Molybdän und Schwefel. Es giebt Molybdänsäure und Schwefelsäure, wenn es mit Salpetersäure behandelt wird. Die Reduction der Molybdänsäure zum Metall gehört indessen Scheele nicht zu, sondern einem anderen schwedischen Chemiker, Hjelm, der mehrere Versuche damit angestellt hat. Aufser diesem Fossil hat man auch Molybdän im molybdänsauren Blei gefunden.

Die Reduction des Molybdänmetalls geschieht auf gewöhnliche Art, und hat die nämliche Schwierigkeit, wie die Reduction des Chroms; es verliert ziemlich leicht seinen Sauerstoff, fordert aber möglichst strenge Hitze, um als geflossener König erhalten zu werden. Es wird sogar auf Kohle vor dem Löthrohr sehr leicht reducirt, besonders wenn man ein wenig Alkali zusetzt; aber man erhält es dann als ein stahlgraues Pulver, welches, wenn es gedrückt wird, Metallglanz annimmt. Das Metall hat eine weifsgraue Farbe, und einen Glanz zwischen Zinn und Silber. Sein eigenthümliches Gewicht ist = 8,6. Es hat ein dichtes Gefüge, wenig Geschmeidigkeit, ist übrigens hart, und zerspringt unter dem Hammer. In trockener Luft erhält es sich unverändert, aber in Wasser oder in feuchter Luft wird es leicht oxydirt. Bei dunkeler Rothglühhitze läuft es mit mehreren Farben an, entzündet sich und verbrennt zu Molybdänsäure.

Das Molybdän hat drei Oxydationsstufen: ein Oxyd und zwei Säuren. Buchholz nimmt fünf an: Oxydul, Oxyd und drei Säuren; diese Anzahl ist jedoch, aller Wahrscheinlichkeit nach, zu grofs.

a) Das Oxyd wird auf folgende Art erhalten. Man erhitzt Schwefelmolybdän in einem offenen Gefäfse, bis dafs der Schwefel durchs Glühen verjagt und das Molybdän zur Säure oxydirt ist. Die geglühte Masse wird mit kaustischem Ammoniak digerirt, welches die Säure auflöst, indem es das noch unzersetzte Erz und Steinpul-

ver zurückläſst. Das erhaltene molybdänsaure Ammoniak wird zur Trockne abgedampft und in einem hessischen Tiegel eingelegt, wo es zur Zersetzung des Salzes geglüht wird, wonach man es unter einer Bedeckung von Kohlenpulver bis zum strengen Weiſsglühen erhitzt. Das Ammoniak reducirt die Molybdänsäure zu Oxyd, und Wasser und Stickstoffgas entwickeln sich. Das gebildete Oxyd, nachdem es unter dem Kohlenpulver weiſsglühend gehalten wird, nimmt ein krystallinisches Gefüge an. Das Oxyd besteht in diesem Zustande aus krystallinischen, metallglänzenden, kupferbraunen Schuppen, die den Glanz von polirtem Tomback haben. In einer sehr hohen Temperatur wird es weich, und sein eigenthümliches Gewicht ist nachher 5,666. Nach Bucholz, welcher beinahe allein das Verhalten des Molybdänoxyds zu Säuren studirt hat, soll die Salzsäure dieses Oxyd mit blauer Farbe auflösen, und mit Ammoniak soll diese Auflösung einen blauen Niederschlag geben. Salpetersäure verwandelt das Oxyd zur Säure. Schwefelsäure und Phosphorsäure geben grüne Auflösungen, die in der Kälte blau werden. Fluſsspathsäure löst das Oxyd mit gelber oder grüngelber Farbe auf, und das Salz ist nach dem Eintrocknen blaugrün. Es wird nicht von Boraxsäure aufgelöst. Essigsäure und Benzoesäure geben blaue Auflösungen, die nach dem Eintrocknen ein blaues Pulver zurücklassen. Kleesäure giebt eine blaue Auflösung, die sich beim Abdampfen nicht niederschlägt. Die Weinsteinsäure verhält sich wie die Essigsäure. Wird Molybdänmetall mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, so entwickelt sich schweflichte Säure, und man erhält eine syrupdicke, gelbbraune Flüssigkeit, die durch Verdünnung mit Wasser braungelb wird. Verdünnte Schwefelsäure und concentrirte Salzsäure greifen das Metall nicht an, auch nicht im Kochen. Salpetersäure giebt mit dem Metall zuerst eine blaſsrothe Auflösung, die nachher gelbbraun wird, und die, wenn die Säure anfängt gesättigt zu werden, einen fleischfarbigen Niederschlag absetzt. Nach Abdampfung giebt er einen schmutzig-rothgelben Rückstand, der einen schwachsäuer-

lichen, bitteren, metallisch zusammenziehenden Geschmack hat. Er wird mit einem kleinen Rückstand von Molybdänsäure in Wasser wiederaufgelöst, und die Auflösung schlägt mit Ammoniak ein bleiches, blaurothes Pulver nieder, welches in Wasser wiederaufgelöst wird, und dessen Eigenschaften noch nicht untersucht sind. Arseniksäure giebt mit Molybdänmetall nach 24 Stunden, ohne Wärme, eine braungelbe Auflösung, die nach Abdampfung und Wiederauflösung eine schöne blaue Farbe annimmt. Phosphorsäure löst auf die nämliche Weise eine Portion des Metalls auf. Die übrigen Säuren wirken äufserst schwach darauf.

b) Molybdänichte Säure wurde von Bucholz entdeckt. Man erhält sie, wenn 1 Theil Molybdänmetall mit 2 Th. Molybdänsäure, oder 3 Th. Molybdänoxyd und 4 Th. Molybdänsäure, in einem erwärmten Mörser mit ein wenig warmen Wasser zusammen gerieben werden, bis dafs die Masse eine gesättigte blaue Farbe erhalten hat; man kocht sie dann einige Minuten mit 8 bis 10 Th. Wasser und filtrirt sie. Der Rückstand wird auf dieselbe Art gerieben und ausgekocht, so lange die Flüssigkeit noch blau wird. Die erhaltene blaue Flüssigkeit wird in einer flachen Schaale von Porzellan schnell eingekocht, worin man vorher ein wenig Molybdänmetall oder Molybdänoxyd hineingelegt hat, um die Säure, welche sich beim Kochen bilden kann, wieder zu reduciren. Wenn die Flüssigkeit die Consistenz eines Syrups erhalten hat, wird sie auf eine Theetasse gegossen und bei mäfsiger Hitze getrocknet.

Die molybdänichte Säure ist in Wasser leicht auflöslich und hat eine schöne blaue Farbe. Sie hat einen schwachsauren, metallischen, zusammenziehenden und etwas bitteren Geschmack. Sie röthet das Lackmuspapier und zerlegt die kohlensauren Alkalien in der Wärme. Im Glühen, oder mit Salpetersäure oxydirt, giebt sie Molybdänsäure. Die von der molybdänichten Säure gebildeten Salze haben eine blaue Farbe.

Molybdänichtsaures Kali wird erhalten, wenn

man molybdänichte Säure mit kohlensaurem Kali sättigt. Die Auflösung ist blau und hat einen bitteren, metallischen und einen dem Pech etwas ähnlichen Geschmack. Wird molybdänichte Säure mit kaustischem Kali gesättigt, so schlägt sich das neutrale Salz nieder, und wenn man, nachdem die unvollkommene Säure gesättigt ist, mehr kaustisches Kali zutröpfelt, so wird die Auflösung zuletzt farbenlos. Das herausgefällte blaue Pulver wird in reinem Wasser leicht wiederaufgelöst. Molybdänichtsaures Natron und molybdänichtsaures Ammoniak sind den vorhergehenden sehr ähnlich, aber ein Ueberschuſs von Alkali schlägt diese Salze nicht nieder, und die geringe Quantität des bei der Sättigung der unvollkommenen Säure erhaltenen blauen Niederschlages enthält kein Alkali. Diese Salze werden durch den Zutritt der Luft leicht oxydirt und in molybdänsaure Salze verwandelt. Die Verbindungen der molybdänichten Säure mit den Erden sind noch nicht untersucht.

c) Molybdänsäure erhält man, wenn Schwefelmolybdän bei der Rothglühhitze in einem offenen Gefäſse geröstet, und die neugebildete Säure, so wie ich es angeführt habe, mit kaustischem Ammoniak ausgezogen wird. Aus dieser Verbindung kann man sie gewinnen, entweder durch Glühen, oder durch Fällung mit Salpetersäure oder Essigsäure; man wäscht sie mit Wasser aus, trocknet sie, und schmilzt sie darauf in einem gläsernen Gefäſse oder in einem Platinatiegel. Man kann sie auch erhalten, wenn man das durch Glühen des Ammoniaksalzes gewonnene Oxyd bis zur Trockne mit Salpetersäure kocht und schmilzt. Die Säure, die man nach der zuerst angeführten Methode erhält, ist weiſs; die letztere hat dagegen eine gelbliche Farbe. Bucholz hält sie daher für zwei verschiedene Oxydationsstufen, wofür sich jedoch kein hinreichender Grund anführen läſst. Er sieht die mit Salpetersäure erhaltene als weniger oxydirt, als die präcipitirte, an. Diese Säure bildet sich auch, wenn die unvollkommene Säure in einem offenen Gefäſse stehen bleibt, wobei sie allmählig eine grüne, und

endlich eine gelbe Farbe annimmt. Wärme beschleunigt sehr die Oxydation.

Die Molybdänsäure ist pulverförmig, weifs, hat 3,49 eigenth. Gewicht und einen metallischen Geschmack. Sie schmilzt bei einer höheren Temperatur, und sublimirt sich in weifsen, glänzenden Nadeln oder Schuppen. Die geschmolzene Säure erstarrt zu einer strahligen, weifsgrauen Masse. In der inneren Flamme des Löthrohrs wird sie blau, aber sie verliert in der äufseren wieder ihre Farbe. Sie wird in 570 Theilen kalten Wassers aufgelöst. Die Auflösung hat einen schwachsauren Geschmack. Ihre Auflösung wird von verschiedenen Metallen und Metalloxydulen, z. B. von denen des Eisens und des Zinns, auch von Schwefelwasserstoffgas, zur molybdänichten Säure reducirt. Sie besteht aus $\frac{2}{3}$ Metall und $\frac{1}{3}$ Sauerstoff, oder, in genauer ausgedrückten Zahlen, aus 66,613 Theilen Metall und 33,387 Theilen Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, oder 11,129.

Weder die Zusammensetzung der molybdänichten Säure, noch die des Oxyds, sind durch Versuche ausgemacht; aber wir schliefsen aus der Zusammensetzung der Säure, dafs 100 Theile des Metalls im Oxyd 16,7, in der unvollkommenen Säure 33,4 Theile, und in der Säure 50,12 Theile Sauerstoff aufnehmen, d. i. dafs der Sauerstoff sich wie 1,2 und 3 in diesen Verbindungen verhält.

Molybdänsaures Kali ist in Wasser leicht auflöslich, und bildet Krystalle, die in der Luft nicht verändert werden; es hat einen metallischen und zusammenziehenden Geschmack. Säuren schlagen daraus ein schwerauflösliches saures Salz nieder, welches in 4 Th. kochenden Wassers aufgelöst wird. Dieses Salz schmilzt im Glühen und giebt nach der Abkühlung eine Masse, die eine schöne gelbe Farbe hat. Man erhält das saure Salz leicht, wenn das Molybdänerz mit Salpeter geglüht, die erhaltene Salzmasse aufgelöst und mit Salpetersäure niedergeschlagen wird. Molybdänsaures Natron krystallisirt beim Abdampfen in grofsen Krystallen, die an der Luft verwittern.

Es giebt, mit Säuren gemengt, einen Niederschlag von saurem molybdänsauren Natron. Molybdänsaures Ammoniak ist ein leichtauflösliches, krystallisirendes Salz. Mit Salpetersäure niedergeschlagen, behält es, nach Trommsdorfs Angabe, sowohl Salpetersäure als Ammoniak, wovon man es nur durch Glühen reinigen kann. Molybdänsaurer Baryt, Strontian und Kalk sind unauflöslich. Molybdänsaure Talkerde ist ziemlich leichtauflöslich und hat einen bitteren Geschmack. Molybdänsaure Thonerde ist unauflöslich. Die übrigen Verbindungen sind unbekannt.

Schwefelmolybdän kommt in der Natur fertig gebildet vor, ist krystallisirt, bleigrau, glänzend, schuppig oder blätterig. Es ist fett im Anfühlen und biegsam. Sein eigenthüml. Gewicht ist 4,138 bis 4,569. Geglüht ist das Schwefelmolybdän in verschlossenen Gefäſsen unveränderlich, oxydirt sich aber in offener Luft oder mit Salpeter gemengt. Das geschieht auch, wenn es mit Salpetersäure oder Königswasser gekocht wird. Es wird, sowohl im Kochen als im Schmelzen, vom Kali aufgelöst; löst man es danach in Wasser auf, und mischt es mit einer Säure, so schlägt sich eine schwarzbraune Masse nieder, die von mehr zugegossener Säure nicht verändert wird. Schwefelwasserstoffhaltige Alkalien schlagen Molybdänauflösungen mit einer chocoladenbraunen Farbe nieder und lösen den Niederschlag wieder auf, wenn sie in Ueberschuſs zugesetzt werden und das Gemenge erwärmt wird. Von concentrirtem Hydrothionalkali wird es mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst; die Auflösung ist roth. Das auf dem nassen Wege bereitete Schwefelmolybdän löst sich, nach dem Auswaschen der Säure, in reinem Wasser, womit es hernach übergossen wird, auf, und dieses erhält davon eine dunkelbraune Farbe. Schwefelwasserstoffgas, bei einer höheren Temperatur durch molybdänsaures Ammoniak geleitet, schlägt Schwefelmolybdän nieder. Schwefelmolybdän enthält 33,4 pC. Schwefel, und ist, der Zusammensetzung nach, der molybdänichten Säure proportional.

Molybdän verbindet sich auch mit dem Phosphor, aber weder diese Verbindung, noch die, welche es mit anderen Metallen giebt, ist gehörig untersucht. Bisher ist dieses Metall nur zu einer blauen Miniatur-Farbe, blauer Carmin genannt, angewandt worden. Diese Farbe besteht aus molybdänichtsaurem Zinnoxydul. Man hat versucht, Seide damit zu färben; sie erhält eine schöne, aber nur lichtblaue Farbe. Einige Versuche, das Schwefelmolybdän, wie den Graphit, als Bleistifte anzuwenden, wollten nicht gelingen.

5. Wolfram. (*Wolframium.*)

Dieses Metall kommt in verschiedenen, aber vorzüglich in zwei Mineralien vor, von welchen das eine den Namen Tungstein (Schwerstein) hat, und aus Kalkerde und Wolframsäure besteht; das andere, Wolfram genannt, ist aus wolframsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul, die ein Doppelsalz bilden, zusammengesetzt. Scheele untersuchte das erstere dieser Mineralien, und fand, daſs es eine eigene Säure enthielte, die er Tungsteinssäure nannte; Bergman vermuthete, daſs sie eine metallische Säure wäre, und die Brüder d'Elhujart reducirten sie zu einem Metall, welches zuerst den Namen Tungstein erhielt, aber nach dem Mineral, worin es von d'Elhujart gefunden wurde, nachher Wolfram genannt wurde. Einige Chemiker haben es zu Scheele's Andenken *Schelium* genannt. Dieser Name ist der schwedischen Sprache weniger anpassend, und die Unsterblichkeit unseres Landsmanns bedarf nicht dieser Stütze. Ich habe es also am besten gefunden, den Namen Wolfram zu behalten.

Die Reduction des Wolframmetalls aus seinen Oxyden, hat dieselbe Schwierigkeiten, wie die Reduction von Molybdän und Chrom. Es giebt den Sauerstoff leicht ab, aber es fordert eine äuſserst heftige Hitze, um in geflossenen Metallkörnern erhalten werden zu können. Vor dem Löthrohr erhält man es auf dieselbe Weise, wie Mo-

lybdän, als ein stahlgraues Metallpulver. Aus wolframsaurem Ammoniak hat Klaproth es mit Zink reducirt, und es als ein schwarzes Pulver niedergeschlagen. Das zusammengeschmolzene Metall hat die Farbe und den Glanz von Eisen. Es ist so hart, daſs es von der Feile schwer angegriffen wird. Es ist spröde, krystallinisch im Bruch, schwerflüssiger als Mangan, nicht magnetisch, wird in der Luft nicht verändert, und ist, nach Gold und Platina, das schwerste Metall. Sein eigenthümliches Gewicht ist 17,22 bis 17,6. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht oxydirt und läuft mit einer tombackbraunen oder gelben, metallisch-glänzenden Farbe an. Im Glühen entzündet es sich und brennt.

Man nimmt beim Wolfram zwei Oxydationsstufen an, nämlich ein Oxyd und eine Säure.

a) Das Wolframoxyd wird erhalten, wenn man, in einer glühenden Röhre von Porzellan, Wasserstoffgas über Wolframsäure leitet. Es ist ein dunkelbraunes Pulver, welches an der Luft nicht verändert wird, aber welches, erhitzt, sich leicht entzündet und wie Feuerschwamm brennt, wobei es in Säure verwandelt wird. Für sich wird es nicht in Säuren aufgelöst, aber wenn es in einer sauren Flüssigkeit gebildet wird, z. B. wenn man Zink oder Zinn in eine saure Auflösung von Wolframsäure legt, wird es von der Säure mit blauer Farbe zurückgehalten. Wenn man z. B. vor dem Löthrohr Wolframsäure in saurem phosphorsauren Natron auflöst und Reductionsfeuer giebt, so erhält man phosphorsaures Wolframoxyd von einer sehr schönen blauen Farbe. Es besteht aus 85,79 Theilen Metall und 14,21 Theilen Sauerstoff.

b) Die Wolframsäure erhält man aus dem Wolfram oder aus dem Tungstein auf die Weise, daſs das Steinpulver mit 2 Th. kohlensauren Alkali, unter oft wiederholtem Umrühren, geschmolzen wird. Die erkaltete Masse wird darauf pulverisirt und in Wasser aufgelöst, wonach das Unaufgelöste mit siedendheiſsem Wasser ausgelaugt wird. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Salpeter-

säure niedergeschlagen, wobei die Wolframsäure mit einem geringen Antheil Alkali und Kieselerde abgeschieden wird. Bucholz hat gezeigt, daſs diese Säure auf die Art nicht von anhängender Salpetersäure und Alkali gereinigt werden kann, und sie vielmehr als ein saures Doppelsalz von Kali mit zwei Säuren anzusehen sei. Ich habe folgende Bereitungsmethode als die leichteste und sicherste gefunden: Die unreine Wolframsäure wird in Hydrothionammoniak aufgelöst, die Auflösung filtrirt und mit Salpetersäure gefällt, wobei Schwefelwolfram mit gelber Farbe abgeschieden wird. Es wird mit Wasser gewaschen, wozu man ein wenig Salpetersäure gemengt hat (weil es in reinem Wasser ein wenig auflöslich ist; eine Eigenschaft, die es mit dem Schwefelarsenik und dem Schwefelmolybdän theilt, wenn diese auf dem nassen Wege bereitet werden); darauf wird es getrocknet und bei gelinder Hitze geröstet. Man erhält dann die Säure als ein blasses, orangengelbes Pulver. In strenger Hitze wird es ohne Gewichtsveränderung dunkelgrün. Es erhält auch eine grüne Farbe, wenn es eine Zeit lang der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. Sein eigenthümliches Gewicht ist 6,12. In Wasser wird es nicht aufgelöst, aber leicht von den kaustischen Alkalien. Wird es mit einer Säure auf wolframsaurem Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag eine Verbindung von Wolframsäure mit der angewandten Säure, eine Doppelsäure. Schwefelsäure und Wolframsäure bilden eine weiſse Masse, die in freier Säure unauflöslich ist, und die also mit saurem Wasser ausgewaschen werden kann; sie löst sich nachher in reinem Wasser ziemlich leicht auf, und aus dieser Auflösung kann man sie durch Zusatz von Säure wieder herausfällen. Die Verbindung von Salpetersäure und Wolframsäure ist citronengelb. Sie ist in reinem Wasser weniger auflöslich, als die vorhergehende. Die Auflösung ist gelb. Sie wird nicht vom Alkohol aufgelöst. Die Verbindung von Wolframsäure mit Salzsäure ähnelt der mit Schwefelsäure. Ich habe das Verhalten der anderen Säuren zur Wolframsäure nicht untersucht.

Wird wolframsaures Ammoniak durch Glühen in einer Retorte zersetzt, so bleibt ein schönes indigblaues Pulver zurück. Behandelt man dieses Pulver mit Aetzkali, so löst es sich allmählig auf und giebt ein wolframsaures Salz. In offenen Gefäſsen bis zum Glühen erhitzt, nimmt es eine gelbe Farbe an, wobei es jedoch nicht mehr als $\frac{1}{4}$ oder höchstens $\frac{1}{3}$ pC. an Gewicht zunimmt. Ueber die Natur dieses Körpers wage ich nichts zu bestimmen. Diese Zunahme des Gewichts scheint gar zu geringe zu sein, um eine Verbindung der Säure mit dem Oxyd in irgend einem bestimmten Verhältniſs anzudeuten. Verliert vielleicht der blaue Körper durchs Verbrennen eine andere Substanz, die dem Gewicht des Sauerstoffs, den er aufnimmt, beinahe entspricht?

Die Wolframsäure enthält 19,9 pC. Sauerstoff, und das Metall ist darin mit $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff wie im Oxydul verbunden. Ihre Sättigungscapacität in ihren neutralen Salzen ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 6,633. Sie giebt mit den Alkalien auſserdem noch Salze, worin der Sauerstoffgehalt der Base bloſs die Hälfte von dem beträgt, den die Base in neutralem Salze enthält, das ist = 3,316, ohne daſs die Salze deswegen als Säure reagiren, weil die Säure so schwach ist und sich in diesem Fall wie die Kohlensäure verhält. Einige ihrer sauren Salze reagiren als Säure; doch ist die Zusammensetzung dieser Salze nicht näher bestimmt worden.

Man entdeckt die Anwesenheit der Wolframsäure in Mineralien durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr zum Doppelsalze von phosphorsaurem Natron und Ammoniak, wovon sie mit gelber Farbe aufgelöst wird, und womit sie im Reductionsfeuer ein blaues Glas von einer ausgezeichnet schönen Nuance giebt. Ist Kieselerde oder sogar Thonerde zugleich im Glase aufgelöst, so ist es schwer, die blaue Farbe hervorzubringen; aber die blaue Farbe zeigt sich sogleich, wenn man ein wenig Zinn zusetzt und die Kugel damit umgeschmolzen wird. Bei einem Gehalt an Eisen erhält man ein Glas, welches, nachdem man die Kugel im Reductionsfeuer behandelt hat, beim

Erkalten blutroth wird, aber mit Zinn umgeschmolzen, eine grüne Farbe annimmt.

Wolframsaures Kali wird erhalten, wenn man Wolframsäure in kochender Lauge auflöst, es wird beim Abdampfen als ein weifses Pulver oder in kleinen Krystallen niedergeschlagen. Es hat einen brennenden alkalischen Geschmack, ist in Wasser leicht auflöslich und nimmt aus der Luft Feuchtigkeit an. Durch Zusatz einer Säure wird saures wolframsaures Kali aus der Auflösung niedergeschlagen. Dieses letztere Salz wird in 20 mal so viel kochendem Wasser aufgelöst, hat einen eigenen sauren Geschmack und röthet das Lackmuspapier. Scheele sah es Anfangs für die reine Säure an. Wolframsaures Natron bildet Krystalle, die an der Luft nicht verändert werden. Es hat einen scharfen Geschmack und wird in 2 Thn. kochendheifsen und in 4 Thn. kalten Wassers aufgelöst. Von Säuren soll es zum dreifachen Salze, welches aus zwei Säuren und einer Base besteht, gefällt werden. Wolframsaures Ammoniak krystallisirt unter Abdampfung theils in kleinen Schuppen, wie Boraxsäure, theils in Nadeln. Es hat einen metallischen Geschmack, ist in der Luft unveränderlich, und giebt nach dem Glühen Wolframsäure. Wolframsaure Baryterde ist unauflöslich, wolframsaure Kalkerde ebenfalls; sie kommt unter dem Namen Tungstein im Mineralreich vor. Wolframsaure Talkerde ist in Wasser schwer auflöslich, krystallisirt in Schuppen, und schmeckt wie die vorhergehenden. Wolframsaure Thonerde ist unauflöslich.

Das Wolfram verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen. Die eine Verbindung entspricht dem Oxyde, die andere der Säure. Man erhält die erstere Verbindung, wenn Wolframsäure mit 6 Theilen Zinnober gemischt, in einem Tiegel eingestampft und mit Kohlenpulver bedeckt wird, worauf man einen anderen Tiegel darüber umstürzt, und das Ganze eine halbe Stunde bis zum vollen Weifsglühen erhitzt. Man kann sie auch erhalten, wenn Schwefel in Dampfgestalt oder Schwefel-

was-

wasserstoffgas in einer weiſsglühenden Porzellanröhre über Wolframsäure geleitet wird. Sie bildet ein schwarzes oder schwarzblaues, loses Pulver, welches weich ist und sich zu einer zusammenhängenden, auf der polirten Oberfläche stahlgrauen und metallglänzenden Masse zusammenschlagen läſst. Sie enthält 25 pC. Schwefel. Die höhere Schwefelungsstufe kann nur auf nassem Wege erhalten werden, wenn man Wolframsäure in Hydrothionkali auflöst und es dann mit einer Säure ausfällt. Diese Verbindung ist schmutzig-hellgelb und ein Wenig in Wasser auflöslich, welches davon eine gelbe Farbe erhält. Versetzt man die Flüssigkeit, woraus diese Verbindung niedergeschlagen wird, noch ehe sie völlig ausgefällt ist, mit Hydrothionammoniak, so erhält sie eine indigblaue Farbe, ohne niedergeschlagen zu werden. Nach der Abdampfung nimmt sie wieder eine gelbe Farbe an und setzt Schwefelwolfram ab. Dieses wird beim Trocknen dunkler von Farbe, giebt beim Glühen in verschlossenen Gefäſsen erst ein wenig Wasser und darauf seinen Ueberschuſs von Schwefel ab, und läſst Schwefelwolfram in Minimum zurück. — Das Wolfram kann auch mit dem Phosphor verbunden werden, aber die Verbindung ist noch nicht untersucht. Das Verhalten des Wolframs zum Kohlenstoff ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist das vorher erwähnte Metall von Kohle so bedeutend verunreinigt, daſs ein zu einem Korn zusammengeflossenes reines Wolfram den Chemikern noch unbekannt ist. Mit anderen Metallen läſst es sich zusammenschmelzen, und einige seiner Legirungen behalten einen gewissen Grad von Geschmeidigkeit, z. B. die mit Blei und Kupfer.

6. Antimon. (*Stibium. Antimonium.*)

Antimon kömmt beinahe in allen Ländern vor. Man trifft es dann und wann im gediegenen Zustande, bisweilen oxydirt, und am gewöhnlichsten mit Schwefel verbunden, an. Seine Erze sind sehr lange bekannt gewesen, obgleich Basilius Valentinus der erste ist, der einer Reduction zum Metall erwähnt hat. Es hat bei den Al-

chimisten so viele Aufmerksamkeit gewonnen, daſs gewiſs kein Metall, nicht einmal das Quecksilber und das Eisen, nach so vielen verschiedenen Methoden behandelt worden ist. Dessen ungeachtet sind jedoch unsere Kenntnisse, die wir von diesem Metall haben, noch nicht vollständig.

Man erhält Antimon am leichtesten metallisch nach folgendem Verfahren: 4 Th. Schwefelantimon, 3 Th. roher Weinstein und $1\frac{1}{2}$ Th. Salpeter, werden feingerieben und sehr genau gemischt; die Masse wird dann nur in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel hineingeworfen, und nach beendigter Verpuffung läſst man es noch im Feuer, bis daſs es vollständig geschmolzen ist. Je schneller dieses geschieht, je weniger Antimon geht verloren. Man kann nachher die geschmolzene Masse ausgieſsen, wobei das Salz auf einer steinernen Platte ausgeschlagen, und das geschmolzene Metall, welches am Boden des Tiegels liegt, in eine kegelförmige Form von Metall, die man Gieſspuckel zu nennen pflegt, gegossen wird. Wenn man diese Operation mit kleinen Quantitäten macht, so ist es am besten, alles im Tiegel kalt werden zu lassen, wonach dieser zerschlagen und der Metallklumpen wieder herausgenommen wird. Der Kohlenstoff in der Weinsteinsäure und der Schwefel im Antimon werden bei dieser Reduction auf Kosten des Salpeters oxydirt, wobei das metallische Antimon abgeschieden wird und als schwerer in der geschmolzenen Salzmasse zu Boden sinkt. Den Weinstein setzt man zu dieser Mischung, theils um durch das zurückgelassene Alkali das Salz schmelzbar zu machen, und theils um durch seinen Kohlenstoff einen Theil des Antimons, welches auf Kosten des Salpeters oxydirt wird, zu reduciren. Die bei dieser Gelegenheit gebildete Salzmasse enthält ein Gemenge von schwefelsaurem und kohlensaurem Kali mit Schwefelkalium, worin eine nicht unbedeutende Portion Schwefelantimon aufgelöst ist. — Man hat noch eine andere Methode, um das Antimon aus Schwefelantimon zu erhalten. Man erhitzt einen Tiegel bis zum vollen Weiſsglühen und wirft eine bestimmte Quantität kleiner Nägel hinein. Wenn

auch diese weiſsglühen, setzt man doppelt so viel Schwefelantimon zu, bedeckt den Tiegel und bringt die Masse zum Schmelzen. Der Schwefel verbindet sich dann mit dem Eisen, und das Antimon wird metallisch abgeschieden. Das erhaltene Metall ist eisenhaltig und wird in der Pharmacie *Regulus antimonii martialis* genannt. Aber auch das auf erstgenannte Art erhaltene Metall ist nicht rein; es enthält Eisen, Schwefel und zuweilen eine Spur von Arsenik. Um es völlig rein zu erhalten, wird es zum feinen Pulver gestoſsen und mit der Hälfte seines Gewichts, oder, wenn es sehr unrein ist, mit gleichen Theilen Antimonoxyd gemischt und damit in einem Tiegel geschmolzen. Die fremden Einmischungen, welche zum Sauerstoff gröſsere Verwandtschaft als das Antimon haben, oxydiren sich auf Kosten des Oxyds, und der gesammelte Regulus ist dann rein.

In seinem reinen Zustande hat das Antimon eine silberweiſse Farbe (die bei dem im Handel vorkommenden mehr zinnweiſs ist), vielen Glanz und eine strahlige, blätterige Textur. Das auf die so eben genannte Art gereinigte Metall ist feinblätterig oder körnig im Bruch, wogegen das im Handel vorkommende, weniger reine, oft so sehr blätterig ist, daſs die Blätter beinahe Durchgänge sind. Man erhält es leicht krystallisirt, wenn man es langsam erkalten läſst, und, wenn die Oberfläche erstarrt ist, den noch in der Mitte flüssigen Theil abgieſst. Die primitive Form der Krystalle ist, nach Haüy, die octaëdrische. Hat man Antimon, um es erkalten zu lassen, in ein kegelförmiges Gefäſs gegossen, so ist es sternförmig krystallisirt, mit Strahlen, die von der Achse ausgehen. Es ist spröde und leicht zum Pulver zu reiben. Sein eigenthümliches Gewicht ist 6,702 bis 6,86. In der Luft wird es nicht verändert. Im Weiſsglühen läſst es sich überdestilliren, und man giebt die zu seiner Schmelzung erforderliche Temperatur zu + 425 an.

Erhitzt man Antimon in der Luft, so kommt es ins Kochen, entzündet sich beim Rothglühen, und glimmt unter Ausstoſsen eines weiſsen Rauchs, der sich auf den

kälteren Körpern, wovon es umgeben ist, condensirt und öfters in weiſsen glänzenden Krystallen anschieſst, die vorher *Flores antimonii argentei* oder *Nix antimonii* genannt wurden. Läſst man Wasserdämpfe über glühendes Antimon streichen, so wird es mit Explosion oxydirt und in Oxyd verwandelt. Erhitzt man ein kleines Stück Antimon auf Kohle vor dem Löthrohr, bis das Metall ins Kochen gerathen ist, und läſst es dann auf den Fuſsboden niederfallen, so entsteht aus der in Strahlen zerspringenden Metallkugel ein leuchtender Stern. Diese Eigenschaft theilt übrigens das Antimon mit anderen leichtflüssigen und leichtentzündlichen Metallen, z. B. mit dem Wismuth und besonders mit dem Zinn. Läſst man die völlig weiſsglühende Kugel auf der Kohle liegen, so verbrennt sie mit Lebhaftigkeit. Es setzen sich blätterige Krystalle auf die Kohle herum und bilden ein Netzwerk von Krystallen rund ums Korn, welches man durch die Zwischenräume der Krystalle noch brennen und glühen sieht.

Das Antimon hat ein Oxyd, welches eine Salzbase ist, und zwei Säuren. Wenn man bei der Entladung der elektrischen Säule durch Wasser, das Antimon als positiven Leiter anwendet, werden von der Oberfläche des Metalls graue Flocken abgeschieden, deren Menge sich langsam vermehrt. Es scheint, als wären diese ein Suboxyd. Uebergieſst man sie mit Salzsäure, so verändert sich ihre Form und ihr Volumen; sie werden zu Antimon reducirt, und die Salzsäure hält Antimonoxyd aufgelöst.

Man erhält das Oxyd, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst und das dabei erhaltene basische Oxydulsalz mehreremal nach einander mit Wasser digerirt wird, bis das Wasser nicht auf Lackmuspapier als Säure reagirt. Es bildet dann ein weiſses Pulver, welches ein etwas unreines Ansehen hat. Man erhält es auch, wenn man salzsaures Antimonoxyd im Kochen mit überschüssigem kohlensauren Kali zersetzt, wobei die Kohlensäure, welche sich nicht mit dem Oxyde verbindet, als Gas entweicht. Das auf diese Art bereitete Antimonoxyd enthält

kein chemisch gebundenes Wasser, aber es ist etwas in Wasser auflöslich. Bei einer höheren Temperatur nimmt es eine gelbe Farbe an, und wenn es im lockeren Zustande in einem offenen Gefäſse an einer Kante schnell erhitzt wird, so entzündet es sich und verbrennt, wie Torf, zum weiſsen Oxyd. Geglüht schmilzt es und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die veraltet ein perlgraues Ansehn hat und krystallisirt ist. Es macht die Base der Antimonsalze aus. Es ist dieses Oxyd, welches die glänzenden Krystallnadeln bildet, die sich um brennendes Antimon sublimiren. Man unterscheidet es von den anderen beiden Oxyden des Antimons, sowohl durch die Leichtigkeit, womit es auf der Kohle zum Metall reducirt wird, als durch seine Leichtflüssigkeit und durch seine Flüchtigkeit; denn in verschlossenen Gefäſsen, wo es sich nicht höher oxydiren kann, kann es bei einer hinreichenden Hitze ohne Rückstand sublimirt werden. Es kommt im Mineralreich vor und zwar gewöhnlich krystallisirt.

Das Antimonoxyd verhält sich zu den Alkalien wie eine schwache Säure. Uebergieſst man so eben aus salzsaurem Antimon mit Wasser gefälltes Antimonoxyd mit kaustischem Kali, so wird ein Theil des Oxyds aufgelöst, aber der gröſsere Theil verliert in wenigen Augenblicken seine voluminöse Beschaffenheit und fällt zu einem feinen, graulichen, krystallinischen Pulver zusammen, welches eine neutrale, in Wasser schwerauflösliche Verbindung von Antimonoxyd mit Kali ist. Dieselben Erscheinungen finden auch mit Natron und Ammoniak statt. — Das Antimonoxyd enthält 15,68 pC. Sauerstoff. Seine Sättigungscapacität, als Säure, ist $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffgehalts, oder 5,227.

Dieses Oxyd macht ein Bestandtheil mehrerer pharmaceutischer Präparate aus. Man erhält es dazu hinreichend rein, wenn Schwefelantimon geröstet wird, bis daſs aller Schwefel verbrannt ist, worauf der Rückstand mit $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Schwefelantimon genau gemischt und in einem Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt wird. Die geschmolzene Masse wird ausgegossen und pulverisirt. Sie muſs im Bruch krystallinisch, aber nicht

glasig sein; im letzteren Fall enthält es sonst Schwefelantimon. Die Erklärung dieser Operation ist, daſs Antimon durch die Röstung zur antimonichten Säure reducirt wird, die durch Umschmelzung mit Schwefelantimon sich zum Oxyd reducirt.

Antimonichte Säure erhält man, wenn Antimon auf Kosten von Salpetersäure oxydirt, und die Masse zur Trockne abgedampft und geglüht wird. Man erhält sie auch durch Röstung von Schwefelantimon. Sie ist schneeweiſs von Farbe, aber sie nimmt erhitzt eine gelbe Farbe an. Sie ist unschmelzbar und feuerbeständig. Sie läſst sich weit langsamer, als das Antimonoxyd reduciren; und vor dem Löthrohr auf Kohle verfliegt sie in der inneren Flamme, ohne Metallkugeln zu geben, weil das Metall verdampft, so wie es reducirt wird. Schmilzt man sie auf Kohle mit Alkali, so kann man Metallkugeln bei der Reduction darstellen. In einem Tiegel mit kaustischem oder kohlensaurem Kali geschmolzen, verbindet sie sich damit, und wenn die Verbindung in Wasser aufgelöst und eine Säure zugesetzt wird, so schlägt sie sich mit weiſser Farbe nieder. Dieser Niederschlag ist wasserhaltige antimonichte Säure. Sie röthet das Lackmuspapier, giebt 5,26 pC. reines Wasser, wenn sie erhitzt wird, und verliert die Eigenschaft, als Säure zu reagiren. Die wasserhaltige antimonichte Säure wird von der Salzsäure aufgelöst, aber sie setzt sich sogleich, oder nach einer Weile wieder ab, wenn die Auflösung verdünnt wird. In Salpetersäure ist sie unauflöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in geringer Menge aufgenommen. Die antimonichte Säure enthält 19,87 pC. Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{4}$ ihres Sauerstoffgehalts, d. i. 4,97. Das Antimon ist darin mit $1\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff wie im Oxyd verbunden. Mischt man sie genau mit metallischem Antimon, und erhitzt die Mischung in einem verschlossenen Gefäſse, so wird sie zum Oxyd reducirt, schmilzt und nimmt noch $\frac{1}{8}$ so viel Antimon auf, als sie vorher enthielt.

Antimonichtsaure Salze werden auf folgende Art erhalten: Man schmilzt antimonichte Säure mit

überschüssigem kaustischen oder kohlensauren Kali oder Natron, übergiefst die erhaltene Masse mit Wasser, wäscht das Unaufgelöste einige Mal mit kaltem Wasser aus, und kocht sie dann mit Wasser. Beinahe alle metallische Säuren, die in Wasser schwerauflöslich sind, so wie die Antimonsäure, die Wolframsäure, die Tantalsäure, haben die Eigenschaft, dafs ihre Verbindungen mit Alkali sich in einer Flüssigkeit, die überschüssiges Alkali enthält, beinahe gar nicht auflösen lassen, und dieses kann also durch Wasser davon ausgezogen werden. Der Rückstand giebt nachher dem Wasser, worin er gekocht wird, ein neutrales Salz ab, welches, durch doppelte Zersetzung mit den Basen anderer Salze, die Verbindung der angewandten Säure mit diesen Basen darstellt. Antimonichtsaures Kali kann durch Abdampfung nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern trocknet zur gelblichen Salzmasse ein, die in Wasser wiederaufgelöst wird, und zugleich alkalisch und metallisch schmeckt. Säuren, sogar Kohlensäure, schlagen daraus saures antimonichtsaures Kali nieder, welches von der überschüssigen Säure zersetzt wird. Antimonichtsaures Natron ist in Wasser leicht auflöslich, aber man hat es nicht weiter untersucht. Antimonichtsaures Ammoniak wird durch die Einwirkung der Luft leicht zersetzt, die Base verfliegt, und man erhält ein weifses Pulver, welches saures antimonichtsaures Ammoniak ist. Antimonichtsaurer Baryt ist in Wasser schwerauflich. Man erhält ihn in Nadeln krystallisirt, wenn eine verdünnte, kochendheifse Auflösung von antimonichtsaurem Kali, in sehr geringen Mengen, z. B. so wie sie durch ein Filtrum tröpfelt, zu einer ebenfalls kochendheifsen und nicht concentrirten Auflösung von salzsaurem Baryt hinzugesetzt wird; er setzt sich dann gewöhnlich auf der Röhre des Trichters in silberglänzenden, platten Nadeln an, und wird an der Luft nicht verändert. Säuren ziehen die Base aus und lassen die antimonichte Säure unaufgelöst. Die Verbindungen dieser Säuren mit den übrigen alkalischen und eigentlichen Erden, sind bisher

nicht weiter untersucht, als daſs sie durch doppelte Zersetzung in der Form von weiſsen, unauflöslichen Niederschlägen erhalten werden.

Die Antimonsäure wird erhalten, wenn Antimon in einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure aufgelöst, und die Auflösung zur Trockne abgedampft wird, worauf man concentrirte Salpetersäure zusetzt und die Masse bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen gehen darf, so lange erhitzt, bis daſs alle Salpetersäure verdampft ist. Man erhält sie dann als ein blaſsgelbes Pulver, welches, wenn es noch Salpetersäure zurückhält, dunkelgelb ist. Sie ist in Wasser unauflöslich, hat keinen Geschmack und zersetzt die kohlensauren Alkalien auf dem nassen Wege nicht, dagegen verbindet sie sich mit ihrem Alkali und treibt die Kohlensäure aus, wenn sie zusammen erhitzt werden. Ueberschüssig zugesetzte Säuren schlagen aus der Verbindung ein weiſses Pulver nieder, welches wasserhaltige Antimonsäure ist, die das Lackmuspapier röthet und auf dem nassen Wege, sowohl von der Salzsäure als von den ätzenden Alkalien, aufgelöst wird. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn eine Auflösung von Antimon in Königswasser mit Wasser niedergeschlagen wird, oder wenn man Antimon mit 4mal seines Gewichts Salpeter verpufft, und die Masse zuerst mit Wasser und darauf mit Salpetersäure ausgelaugt wird. Die wasserhaltige Säure giebt bei einer gelinden Hitze ihr Wasser ab, welches 5,09 pC. ihres Gewichts ausmacht; sie verändert die Farbe in ein blasses, aber reines Citronengelb, und sie verliert dabei die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen. Zum Glühen erhitzt, giebt sie Sauerstoffgas und wird in antimonichte Säure verwandelt. Die Antimonsäure enthält 23,66 pC. Sauerstoff, und das Metall nimmt darin $1\frac{2}{3}$mal so viel Sauerstoff wie im Oxyde auf. Der Sauerstoff in ihren 3 bestimmten Oxydationsstufen verhält sich also, wie 3, 4 und 5. Die Sättigungscapacität der Antimonsäure ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts, oder 4,732.

Antimonsaures Kali wird am leichtesten erhalten, wenn ein Theil Antimon oder Schwefelantimon mit

6 Theilen seines Gewichts Salpeter gemischt und detonirt wird. Die Masse wird zuerst mit kaltem Wasser ausgelaugt und darauf mit Wasser gekocht, wobei der Rückstand unter fortgesetztem Kochen zersetzt wird. Wasser löst also ein neutrales Salz auf und ein saures Salz bleibt unaufgelöst zurück. Die Auflösung in Wasser ist farbenlos und hat einen schwachen, metallischen, aber gar nicht alkalischen Geschmack, wenn die Masse im Anfange richtig ausgelaugt war. Sie reagirt auch kaum merklich alkalisch. Zur Consistenz von Honig abgedampft, bildet sie an der Oberfläche eine dünne Haut von kleinen Krystallkörnern, und wenn man sie dann erkalten läſst, so gesteht sie zur weiſsen Salzmasse; aber wenn statt dessen die Abdampfung fortgesetzt wird, so trocknet sie zur honiggelben, durchsichtigen, hie und da geborstenen Masse ein, die, nach dem endlichen Verjagen der ganzen Quantität des darin enthaltenen Wassers, wieder weiſs wird. Sie löst sich in kaltem Wasser nur langsam, aber in kochendem bald und vollkommen auf. Von allen Säuren, auch von der Kohlensäure, wird sie niedergeschlagen, und der Niederschlag ist s a u r e s a n t i m o n s a u r e s K a l i. Man erhält dieses Salz auch bei der Bereitung des neutralen, wobei es vom kochenden Wasser nicht aufgelöst wird. Das Kali nimmt darin doppelt so viel Säure auf, als im neutralen Salze. In den Officinen hat man ein Präparat, welches vormals *Calx antimonii elota* genannt wurde, und welches man erhält, wenn 1 Theil Schwefelantimon mit 2 Theilen Salpeter geglüht und die Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt wird. Es enthält sowohl saures antimonsaures, als saures antimonichtsaures Kali. Die Pharmarcopoe schreibt vor, daſs die Masse bei der Bereitung nicht schmelzen darf. Dies darf deswegen nicht geschehen, weil sonst die noch nicht zersetzte Salpetersäure von der Antimonsäure ausgejagt wird, und ein neutrales Salz würde gebildet werden, wovon der gröſste Theil sich beim Waschen auflösen würde. A n t i m o n s a u r e s N a t r o n ist noch nicht untersucht. A n t i m o n s a u r e s A m m o n i a k wird erhalten, wenn die was-

serhaltige Säure mit kaustischem Ammoniak digerirt wird. Es wird durch Abdampfung zersetzt, und setzt saures antimonsaures Ammoniak als ein weißes Pulver ab, welches das Lackmuspapier röthet, und destillirt, mit Hinterlassung der Säure, Ammoniak und Wasser giebt. Antimonsaurer Baryt ist in einem geringen Grade in Wasser auflöslich. Er wird als eine weiße nicht krystallinische Masse gefällt, die in der Luft nicht verändert und durch die Kohlensäure nicht zersetzt wird. Antimonsaure Kalkerde ist sehr wenig in Wasser auflöslich, und bildet, wenn man sie durch doppelte Zersetzung erhält, ein Krystallmehl, welches sich an den Boden und an die inwendige Seite des Glases, ganz so wie kohlensaurer Kalk, ansetzt. Die Verbindung der Antimonsäure mit den übrigen Erden ist nicht weiter untersucht, als daß sie mit ihnen weiße Niederschläge giebt. Säuren ziehen die Base aus allen diesen Salzen und lassen wasserhaltige Antimonsäure zurück.

Sowohl die antimonsauren, als die antimonichtsauren Metallsalze, die ich weiterhin, jedes bei seiner Base, anführen werde, haben eine, mehreren darunter gemeinschaftliche Eigenschaft, welche darin besteht, daß wenn sie, nach Verjagen des Krystallwassers, durch gelinde Hitze einer Glühung ausgesetzt werden, sie von einer lebhaften Feuererscheinung durchfahren werden, ganz als wenn sie eine wirkliche Verbrennung erleiden; aber sie verändern dabei ihr Gewicht nicht. Ihre vorher gewöhnlich dunkele Farbe wird blaß, beinahe weiß, und Säuren, wovon sie mit Leichtigkeit zersetzt werden, greifen sie jetzt nicht mehr an. Man erkennt hier ganz dasselbe Verhalten, welches wir schon beim Chromoxydul und bei der Zirkonerde bemerkt haben, und dessen Erklärung mit der bei diesen von mir angeführten übereinstimmend zu sein scheint. Der Versuch gelingt am besten mit antimonsaurem Kupferoxyd, Kobaltoxyd oder Zinkoxyd.

Schwefelantimon findet sich in der Natur fertig gebildet, und als solches kommt das Antimon am gewöhn-

lichsten vor. Man kann es aus metallischem Antimon und Schwefel, wie gewöhnlich, durch Mitwirkung der Kunst erhalten, und die Verbindung wird von einer schwachen Verbrennungs-Erscheinung begleitet. Man erhält es auch, wenn Antimonoxyd oder antimonichte Säure mit gleichen Theilen Schwefel gemischt und erhitzt werden, wobei schweflichte Säure entweicht und Schwefelmetall zurückbleibt. Das im Handel vorkommende Schwefelantimon reinigt man auf die Art von der Bergart, daſs man das Erz in steinerne Krüge gelegt hat, die über andere in der Erde niedergegrabene Krüge gestellt sind. Darauf legt man Feuer um die obersten, wodurch das Schwefelantimon geschmolzen und durch ein im Boden der Krüge befindliches Loch in die unteren flieſst; die ungeschmolzene Bergart bleibt in den oberen zurück. Das erhaltene Produkt kommt im Handel unter dem Namen von *Antimonium crudum* vor. Es ist ein unreines Schwefelantimon, welches beinahe immer Schwefelblei und Schwefeleisen, und nicht selten auch Arsenik enthält. Das Schwefelantimon hat eine dunkelgraue Farbe, metallischen Glanz und strahligen, krystallinischen Bruch. Zum feinen Pulver gerieben, wird dieses rothbraun, wenn das Schwefelantimon rein ist; von dem im Handel vorkommenden ist es mehrentheils schwarz. Es ist leicht schmelzbar, geräth bei sehr hoher Temperatur ins Kochen und destillirt in verschlossenen Gefäſsen unverändert über. In concentrirter Salzsäure wird es mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, welches ohne Rückstand von Kali aufgenommen wird. Seine Zusammensetzung ist also der des Oxyds proportional, daher muſs es 27,23 pC. Schwefel enthalten.

Schwefelantimon kann auch auf dem nassen Wege bereitet werden, wenn man eine Auflösung von Brechweinstein mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Hydrothionkali niederschlägt, wovon das im Salze befindliche Oxyd in Schwefelmetall umgeändert wird, und es bildet dann eine feuerrothe, flockige Masse. Schwefelantimon ist in kaustischem Alkali sowohl, als in Hydrothionalkali auflös-

lich, aber in weit gröſserer Menge, wenn das Auflösungsmittel kochendheiſs, als wenn es kalt ist; daher setzt die beim Kochpunkt gesättigte Auflösung beim Erkalten einen groſsen Theil des aufgelösten Schwefelantimons als einen dunkelbraunen Niederschlag wieder ab, welcher in der Pharmacie den Namen *Kermes mineralis* erhalten hat, und den man mit Unrecht als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Antimonoxyd angesehen hat *). Die beste Art, diese Verbindung zu erhalten, ist folgende: 1 Theil reines basisches kohlensaures Kali wird mit $2\frac{2}{3}$ Theilen feingeriebenen Schwefelantimon genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel langsam erwärmt, bis die Masse, ohne zu kochen, ruhig flieſst. Es oxydirt sich dabei auf Kosten des Kali's eine Portion Antimon; es bilden sich antimonsaures Kali und zugleich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, von der ich weiterhin mehr anführen werde, wobei auch der mit dem oxydirten Antimon vorher verbundene Schwefel vom Kalium zu Schwefelkalium aufgenommen wird, und welches sich mit dem Ueberbleibsel des zugesetzten Schwefelantimons zu einem Doppelsulfuritum verbindet, worin das Antimon 3 mal so viel Schwefel als das Schwefelkalium enthält. Diese Masse ist leichtflüssig und gesteht zu einem

*) Dies auf die letztgenannte Weise bereitete Schwefelantimon hat eine dunklere, ins Braune gehende Farbe, weswegen man es immer für verschieden hält von dem feuerrothen Niederschlag, den Schwefelwasserstoff in einer Auflösung des Antimonoxyds bewirkt. Buchner hat gezeigt, daſs wenigstens trockner und einige Zeit aufbewahrter *Kermes mineralis*, mit *Cremor tartari* behandelt, Brechweinstein giebt, und daher als eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd angesehen werden muſs, worin aber der Oxydgehalt geringer sein soll, wie in dem unten zu beschreibenden *Crocus antimonii*. Daſs der *Kermes mineralis* eine solche Zusammensetzung haben kann, ist gar nicht unwahrscheinlich. So viel ist doch gewiſs, daſs der ganz frisch bereitete Kermes von Hydrothionalkali in der Farbe gar nicht verändert wird, und daſs der auf nassem Wege bereitete Crocus augenblicklich dadurch in Kermes verwandelt wird, indem es das Antimonoxyd zersetzt.

leberbraunen Körper, *Hepar antimonii* genannt, welcher aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Durch zugezetztes Wasser wird dieses Doppelsulphuritum zersetzt; es löst sich Schwefelkalium entweder unverändert, oder als Hydrothionkali, in der Flüssigkeit auf, und bringt eine Portion Schwefelantimon in der Flüssigkeit mit, dessen Menge grösser ausfällt, je nachdem die Flüssigkeit mehr concentrirt ist, und weit mehr bei der Südhitze als in der Kälte beträgt. Man kocht deswegen die Masse mit Wasser, und filtrirt sie noch kochend durch ein vorher bis + 100° erhitztes Filtrum. Das Durchgehende ist klar und nur wenig gefärbt, aber es wird in wenigen Augenblicken trübe und setzt Schwefelantimon oder Kermes in leichten, braunen Flocken ab, die nachher auf einem eigenen Filtrum gesammelt und gewaschen werden. Wenn die Flüssigkeit, woraus sich Kermes abgesetzt hat, mit dem unaufgelösten Rückstand gekocht wird, so nimmt er eine neue Portion davon auf, die sich beim Erkalten wieder absetzt, und dieses kann fortgesetzt werden, bis daſs nur die Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon zurückbleibt, die von dieser Flüssigkeit nicht aufgelöst wird. Das auf diese Art auf dem nassen Wege bereitete Schwefelantimon, oder der *Kermes mineralis* der Pharmaceuten, wird sehr häufig als ein inneres Heilmittel benutzt. Wird die Flüssigkeit, woraus sich Kermes durch Abkühlung abgesetzt hat, mit einer in kleinen Portionen allmählig zugesetzten Säure gemischt, so erhält man im ersten Augenblick einen helleren Niederschlag, der, wenn man ihn einige Augenblicke stehen läſst, dunkelbraun und dem Kermes völlig ähnlich wird, mit welchem er auch, der Zusammensetzung nach, identisch ist. Filtrirt man die Flüssigkeit, wenn dieser Niederschlag sich gerade abgesetzt hat, welcher Punkt jedoch nicht so leicht zu treffen ist, und wird die Flüssigkeit mit einer neuen Portion Säure gefällt, so erhält man einen hellen, hochgelben oder feuerrothen Niederschlag, und es entwickelt sich endlich Schwefelwasserstoffgas. Dieser röthere Niederschlag ist eine höhere Schwefelungsstufe von Antimon, der antimo-

nichten Säure proportional, und die sich theils durch die Zersetzung der in der Flüssigkeit befindlichen antimonichten Säure durch Schwefelwasserstoffgas, und theils dadurch gebildet hat, dafs während der Zeit, dafs die Flüssigkeit der Berührung der Luft ausgesetzt gewesen war, ein Theil vom Kalium oxydirt worden ist, und dessen Schwefel sich mit einem anderen Theil des Schwefelkaliums verbunden hat, welcher dadurch einen Ueberschufs von Schwefel erhält, der sich im Augenblick des Niederschlagens mit dem Schwefelantimon verbindet und es auf eine höhere Schwefelungsstufe bringt. Diese hellere Verbindung, die auch in der Pharmacie benutzt wird, ist *Sulphur auratum antimonii* genannt, und als eine Mischung von Kermes mit Schwefel angesehen worden, weil sie bei ihrer Auflösung in concentrirter Salzsäure Schwefelwasserstoff giebt und Schwefel zurückläfst *); aber sie giebt diesen Schwefel ab, weil das Antimon, bei seiner Oxydation zum Oxyd auf Kosten des Wassers, nicht die zur Aufnahme des Schwefels hinreichende Menge Wasserstoff entbindet. So wie sie gewöhnlich in der Pharmacie vorkommt, ist sie jedoch ein Gemenge von Kermes mit der hier erwähnten rötheren Verbindung. Da es bisweilen nöthig ist, *Sulphur auratum* in einer gröfseren Quantität zu bereiten, als die, worin es als Nebenprodukt bei der Bereitung von Kermes erhalten wird, so schmilzt man gewöhnlich 10 Th. basisches Kohlensaures Kali, 20 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Schwefel zusammen, löst die Masse in Wasser auf und schlägt sie mit verdünnter Schwefelsäure nieder.

Da beim Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit basischem kohlensauren Kali, das Schwefelkalium durch die Oxydation des Antimons auf Kosten des Kali's, und nicht durch die des Schwefels gebildet wird, so

*) Man behauptet, dafs sie auch durch Digestion mit flüchtigen Oelen, z. B. Terpenthinöl, auf eine solche Art zersetzt werden soll, dafs das Oel den Schwefel auszieht und gewöhnliches Schwefelantimon zurückläfst.

sollte man erwarten, daſs die Auflösung, mit einer Säure niedergeschlagen, kein Schwefelwasserstoffgas entwickeln würde, weil dieses vom Antimonoxyd und der antimonichten Säure völlig würde zersetzt werden. Aber wir haben gesehen, daſs die Verbindung von Antimonoxyd mit Kali schwerauflöslich ist, daſs der gröſsere Theil des antimonichtsauren Kali's in einer alkalischen Flüssigkeit unauflöslich ist, und daſs eine unauflösliche Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, die im Wasser unauflöslich ist, zurückblieb, als der Kermes aufgelöst wurde, und die Abwesenheit dieser Stoffe aus der Auflösung macht, daſs die ganze Quantität des Schwefelwasserstoffs, die sonst zu ihrer Reduction würde nöthig gewesen sein, in Gasform entbunden wird. Die Bildung der antimonichten Säure bei dieser Operation, hängt von zwei Umständen ab: in offener Luft vom Zutritt des Sauerstoffs, und in verschlossenen Gefäſsen davon, daſs sich eine Portion metallischen Antimons abscheidet, welche in regulinischer Form am Boden der geschmolzenen Masse wiedergefunden wird; denn das Antimon kann auf Kosten des Kali's nur zum Oxyd und nicht zur antimonichten Säure oxydirt werden, weil es nicht so viel Schwefel dem Kalium abgeben kann, als dem Sauerstoff, welcher das Antimon, um antimonichte Säure zu bilden, aufnimmt, entspricht. Wenn die Operation in verschlossenen Gefäſsen mit einem Schwefelantimon, das z. B. Schwefelblei enthält, gemacht wird, so enthält das reducirte Antimon etwas Blei, weil das Blei dem Kalium seinen Schwefel abgiebt und statt dessen das abgeschiedene Antimon aufnimmt. Wird Schwefelantimon in verschlossenen Gefäſsen mit einer weit gröſseren Quantität basischen kohlensauren Kali's, als es zersetzen kann, geschmolzen, so löst sich dann das Schwefelantimon mit dem Schwefelkalium in Wasser gänzlich auf, und es bleibt dabei ein gelbes Pulver zurück, welches bei einem unreinen Schwefelantimon eine dunkelgelbe, rothe oder braune Farbe hat. Dieses ist die vorher erwähnte Verbindung des Oxyds mit Schwefelantimon. Die Ursache, warum bei dieser Gelegenheit die

ganze Portion des Schwefelantimons in der Auflösung mitfolgt, ist zwiefach: erstlich, weil sich dann das Schwefelkalium mit einer geringen Quantität Schwefelantimon verbindet, und zweitens, weil Schwefelantimon, wie wir es weiter unten sehen werden, an und für sich in basischem kohlensauren Kali auflöslich ist.

Basisches kohlensaures Kali schmilzt mit Schwefelantimon in allen Verhältnissen zusammen, und giebt, wenn letzteres in großem Ueberschuſs vorhanden ist, eine graue, starkglänzende, im Bruch ebene Metallmasse, die von Wasser nicht aufgelöst wird und die ein rothbraunes Pulver giebt. Sie ist als eine Zusammenschmelzung von Schwefelkalium mit Schwefelantimon, oder als ein in Schwefelantimon aufgelöstes Doppelsulfuretum von Kalium und Antimon anzusehen.

Legt man ein Stück Kalihydrat auf ein kleines Stück Schwefelantimon und feuchtet beide mit Wasser an, so verbinden sie sich nach einer Weile mit Entwickelung von Wärme, und das Schwefelantimon wird durch seine ganze Masse gelb, oder, wenn es Blei enthielt, gelbbraun. Wird mehr Wasser zugesetzt, so löst sich eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelkalium oder mit Hydrothionkali auf, und 49 Theile vom Gewicht des angewandten Antimons bleiben in der Form eines hellgelben Pulvers zurück, welches von den älteren Chemikern *Crocus antimonii* genannt ward. Das sich dabei Auflösende wird beim Erkalten oder durch Verdünnung nicht niedergeschlagen, wenn es überschüssiges Alkali enthält, aber Säuren schlagen es mit der vorher erwähnten Erscheinung nieder. Das Unaufgelöste ist ein Gemenge von zwei Stoffen, nämlich von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Kali, und von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Wird dieses Gemenge in verschlossenen Gefäſsen erhitzt, so schmilzt es zum klaren gelblichen Glase. Es löst sich allmählig ganz auf, wenn man es mit verdünnter, kaustischer Lauge behandelt; aber in Digestion mit einer stärkeren Lauge wird es nicht verändert. Salzsäure,

säure, die mit so viel Wasser verdünnt ist, dafs sie Schwefelantimon nicht auflöst, löst die Verbindung des Antimonoxyds mit Kali auf, und zieht einen Theil des Oxyds aus der Verbindung mit dem Schwefelantimon, oder aus dem Crocus, dessen Farbe jedoch nicht davon verändert wird. Aber wenn man sie darauf mit Hydrothionammoniak übergiefst, so verwandelt sie sich wieder gänzlich in Schwefelantimon und nimmt dessen braunrothe Farbe an. Mit concentrirter Salzsäure behandelt, wird sie leicht und mit Entwickelung von reinem Schwefelwasserstoffgas und ohne Rückstand aufgelöst. Enthielt das angewandte Schwefelantimon Blei, so bleibt nach der Auflösung des Crocus ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches sich leicht entzündet, im Erhitzen verglimmt, und welches eine Verbindung von Antimon, Blei und Schwefel ist, die dadurch entstand, dafs das Blei dem Alkali eine Portion Schwefel abgegeben, und statt dessen metallisches Antimon aufgenommen hat; es hat sich folglich in Antimonblei verwandelt. Die Auflösung von Schwefelantimon in kaustischem Alkali ist wenig gefärbt, etwas ins Gelbe schillernd; aber wenn man eine einigermafsen gesättigte Auflösung in concentrirter Lauge verdünnt, so färbt sie sich nach und nach, die ganze Masse nimmt zuletzt eine rothbraune Farbe an, und sie gesteht allmählig zur durchsichtigen Gallerte, ganz als wenn sie Kieselerde enthielte. Diese Gallerte ist Schwefelantimon, welches durch die Verdünnung ausgeschieden wurde. Digerirt man Schwefelantimon mit einer einigermafsen concentrirten Auflösung von Hydrothionalkali, so wird es eben so, wie alle in Alkali auflöslichen Schwefelmetalle, mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, wobei die Menge des Alkali's, welche das Schwefelmetall aufnimmt, die Hälfte seines Schwefelwasserstoffs verliert; aber man kann auf diese Weise das Hydrothionalkali nicht völlig gesättigt erhalten. Dessen ungeachtet gelatinirt die Auflösung durch Verdünnung mit Wasser. Wird Antimonoxyd mit Hydrothionkali behandelt, so verwandelt es sich in Schwefelantimon, wovon sich jedoch ein Theil in der Flüssigkeit auflöst. Da-

gegen wird weder die antimonichte Säure, noch die Antimonsäure davon verändert, aber wenn sie mit der Flüssigkeit gekocht werden, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, und man erhält ein Gemenge von antimonichtsaurem Alkali mit Hydrothionalkali, welches, mit einer Säure niedergeschlagen, *Sulphur auratum antimonii* giebt. Diese Eigenschaft der Säuren des Antimons macht eine leichte Art aus, sie auf dem nassen Wege vom Oxyd zu unterscheiden.

Wird Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali gekocht, so erhält man eine gelbliche Auflösung, die, in der Siedhitze filtrirt, beim Erkalten Kermes niederschlägt und einen sehr unbedeutenden Theil davon zurückhält. Das kohlensaure Salz wird während dieser Operation nicht zersetzt; es entwickelt sich kein gasförmiger Bestandtheil, und in der kalt gewordenen Flüssigkeit befindet sich weder oxydirtes Antimon, noch Schwefelalkali. Sie ist also nur als eine Auflösung anzusehen. Diese Methode, Kermes zu bereiten, war vormals in der schwedischen Pharmacopoe vorgeschrieben, aber man bedient sich ihrer nicht mehr, weil man mit derselben Quantität Materialien eine weit geringere Menge des Produkts erhält, als durch Schmelzen.

Nach einer Vorschrift von Cluzel, soll diese Operation jedoch einträglicher werden, wenn man zu 1 Theil geschlämmten Schwefelantimons $22\frac{1}{2}$ Theile krystallisirtes, basisches kohlensaures Natron und 250 Theile Wasser nimmt, und die Mischung $\frac{1}{2}$ oder höchstens $\frac{3}{4}$ Stunde kocht, wonach sie durch einen erwärmten Trichter in ein vorher erwärmtes Gefäſs filtrirt wird. Man wäscht darauf den Niederschlag mit gekochtem Wasser, und er muſs, nach seiner Vorschrift, bei einer Temperatur, die nicht $+ 25°$ übersteigt, getrocknet werden.

Die Bereitung des *Kermes mineralis*, d. i. des Schwefelantimons, auf dem nassen Wege, wurde schon von Lemery beschrieben; die französische Regierung kaufte sie nachher als ein Arcanum im Jahr 1720 von einem Wundarzte, La Ligerie.

Antimon hat eine schwächere Verwandtschaft zum Schwefel als die meisten Metalle; man hat sich daher schon lange des Schwefelantimons zur Reinigung des Goldes bedient, wobei die fremden Metalle geschwefelt werden und das Antimon mit dem Golde zusammenschmilzt. Die Alchimisten nannten das Schwefelantimon in dieser Hinsicht *Lupus metallorum*. In den Officinen wird Schwefelantimon zum feinen Pulver gerieben und als Heilmittel benutzt. Es hat den Namen *Antimonium praeparatum*.

Schwefelantimon wird beim Glühen zersetzt, der Schwefel wird oxydirt, und das Metall zum graugelben Oxyd verwandelt. Um diese Röstung zu machen, erhitzt man sehr fein gepulvertes Schwefelantimon auf einer Scherbe von unglasirtem Töpfergut, unter fortdauerndem Umrühren mit einer Tabackspfeife von Thon, bei einer so gelinden Hitze, daſs die Masse nicht schmilzt. Sollte sie schmelzen, so muſs sie abgekühlt und aufs neue pulverisirt werden. Die Temperatur kann gegen das Ende der Operation, ohne Gefahr für die Schmelzung, vermehrt werden; und wenn sich kein Geruch von schweflichter Säure mehr zeigt, ist die Röstung vollendet. Man erhält dann eine graue Masse, die aus antimonichter Säure und aus zufälligen Ueberbleibseln von noch nicht völlig oxydirtem Antimonoxyd und unzersetztem Schwefelmetall besteht. Wird Schwefelantimon, noch ehe es völlig ausgeröstet ist, in einen Tiegel gelegt und bis zum Glühen erhitzt, so erhält man eine geschmolzene Masse von glasigem Bruch, von einer mehr oder weniger dunkelbraunen Farbe, die bisweilen völlig durchsichtig ist, welche unter dem Namen *Vitrum antimonii* in der Pharmacie bekannt ist. Sie wurde lange als eine eigene Oxydationsstufe von Antimon angesehen, bis daſs Proust zeigte, daſs sie eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelmetall sei, die sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, weil sie sich gegenseitig nicht zersetzen können. Als ein Beweis, daſs sie das Antimon als Metall und nicht als ein Salz mit schweflichter Säure oder Schwefelsäure enthält, führt

er an, daſs, wenn 24 Th. Antimonoxyd mit 1 Th. Schwefel geschmolzen werden, sich schweflichte Säure entwickelt, das Antimonoxyd vom Schwefel zu Schwefelantimon reducirt wird, und man ein sehr schönes, rubinrothes, klares Glas erhält. Nimmt man, statt reinen Schwefel, Schwefelantimon, so wird dieses von Oxyd aufgelöst, und man erhält dasselbe rothe Glas, ohne die geringste Gasentwickelung. Daher, wenn man in den Officinen das Antimonmetall zu stark geröstet hat, so daſs es vollkommen oxydirt worden ist, pflegt man dieses durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ Schwefelantimon, welches mit dem Oxyd genau zusammengerieben und darauf geschmolzen wird, abzuhelfen. Je mehr Schwefel oder Schwefelantimon man nimmt, je dunkeler wird das geschmolzene Glas. $\frac{1}{3}$ Schwefel gegen das Oxydul giebt ein beinahe schwarzes Glas, und durch die Hälfte des Schwefels erfolgt eine völlige Reduction zu Schwefelantimon. — *Vitrum antimonii* soll, nach der Vorschrift der Pharmacopoe, durchsichtig und hell sein. Durch zu geringe Röstung enthält es öfters zu viel Schwefelantimon, ist dunkelbraun von Farbe und hat wenig Durchsichtigkeit. Man schrieb *Vitrum antimonii* zur Bereitung des Brechweinsteins vor, weil man glaubte, daſs es eine eigene Oxydationsstufe wäre; seine Anwendbarkeit hiezu hängt jedoch davon ab, daſs Säuren in Digestion einen Theil des Oxyds ausziehen und den *Crocus antimonii* unaufgelöst zurücklassen.

Diese letztere ist eine Verbindung in bestimmtem Verhältniſs, die von einer chemischen Verwandtschaft zwischen dem Oxyd und dem Schwefelmetall abhängt, da im Gegentheil *Vitrum antimonii* entweder ein Gemenge davon mit dem Oxyd in Ueberschuſs ist, wenn es schön durchsichtig ausfällt, oder mit überschüssigem Schwefelmetall, wenn es schwarz und undurchsichtig ist. Man findet diese Verbindung in der Natur als nadelförmige, groſse Krystalle; sie hat den deutschen Namen Rothspieſsglanzerz erhalten. Nach den Versuchen von Heinr. Rose ist diese Verbindung so zusammengesetzt, daſs $\frac{1}{3}$ des Antimons mit Sauerstoff zu Oxyd, und $\frac{2}{3}$ desselben mit

Schwefel zu Schwefelantimon verbunden sind. Mischt man so eben niedergeschlagenes Schwefelantimon mit salzsaurem Antimonoxyd, welches man mit schwacher Salzsäure verdünnt hat, und setzt darauf Wasser zu, bis das Antimonoxyd sich niederzuschlagen anfängt, so verbindet es sich mit dem Schwefelmetall, welches, statt vorher braun zu sein, durch seine ganze Masse gelb wird. Digerirt man Schwefelantimon mit Salzsäure, bis daſs sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, und versetzt das Gemenge nach einiger Zeit mit Wasser, so erhält man einen gelben Niederschlag von gleicher Zusammensetzung. Man hat auch verschiedene Methoden, um auf trockenem Wege *Crocus antimonii* zu bereiten; z. B. wenn man gleiche Theile Salpeter und Schwefelantimon genau mischt und in kleinen Portionen in einem erhitzten eisernen Mörser verbrennt, wobei die Masse endlich so heiſs gemacht wird, daſs sie schmilzt. Nach dem Erkalten findet man dann zwei Lager, von welchen das obere *Hepar antimonii* ist und weggenommen wird. Das untere ist eine schwarze, halbglasige Masse, die, mit einem Theil der Masse des vorigen Lagers, die Verbindung, welche wir Crocus nennen, enthält. Die in Wasser auflöslichen Theile werden ausgelaugt, und man erhält ein saffranbraunes Pulver, welches *Crocus antimonii elotus* genannt wird. Es besteht, nach Proust, aus ungefähr 1 Th. Oxyd und 2 Th. Schwefelmetall; aber es enthält zugleich die unauflösliche Menge der Verbindung des Antimonoxyds mit Kali, und aus diesem Grunde giebt es leichter, als *Vitrum antimonii*, an Säuren Antimonoxyd ab. Ich habe auch diese dunklere Verbindung *Hepar antimonii* genannt, und den Namen Crocus bloſs den helleren Verbindungen gegeben, die noch mehr Oxyd enthalten.

Phosphorantimon ist weiſs, hat metallischen Glanz und blätterigen Bruch. Es schmilzt leicht und brennt in offener Luft mit grünlicher Flamme und einem weiſsen Rauch. — Antimon verbindet sich nicht, so viel man bisher weiſs, mit Kohlenstoff und Wasserstoff.

Selenantimon wird erhalten, wenn Antimon mit Selenium zusammengeschmolzen wird, wobei sich die Masse gewöhnlich bis zum Glühen erhitzt und das überflüssige Selenium abdestillirt. Es ist dem Schwefelantimon ähnlich, schmilzt bei der Glühhitze, und giebt erkaltet eine bleigraue, metallische, im Bruch krystallinische Masse. Wird es in offener Luft erhitzt, so entweicht zwar ein Theil Selenium bei der Röstung, aber die Masse bedeckt sich bald mit einer glasartigen Schlacke. Auf dem nassen Wege kann diese Verbindung bereitet werden, wenn eine Auflösung von Brechweinstein mit Selenwasserstoffgas gefällt wird. Selenantimon schmilzt mit Antimonoxyd zusammen, und giebt Verbindungen, die dem *Vitrum* und dem *Crocus antimonii* entsprechen, denen sie auch dem Ansehen nach ähnlich sind. Es ist sehr glaublich, daſs das Selenantimon sich zu den Alkalien ganz so wie das Schwefelantimon verhält. Arsenik und Antimon bilden eine spröde, graue Metallmasse. Weder Antimon, noch Arsenik, zerlegen die Verbindungen, die der Schwefel mit einem von ihnen bildet.

Das Antimon verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium unter Verbrennungs-Erscheinung, und bei einer Temperatur, die kaum diejenige übersteigt, wobei Antimon schmilzt. Die Verbindung ist spröde, schmilzt erst in der Glühhitze, und wird, mit Rückstand von Antimon, in der Luft und im Wasser zersetzt. Man erhält, nach Vauquelins Versuchen, diese Legirung sehr leicht, wenn z. B. gleiche Theile saures weinsteinsaures Kali und reines Schwefelantimon, oder am besten Antimonmetall, genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel eine halbe Stunde, bis zur völligen Weiſsglühhitze, erhitzt werden. Man erhält dann nach dem Erkalten der Masse am Boden des Tiegels einen Regulus, welcher, in Wasser gelegt, Wasserstoffgas entwickelt, Kali dem Wasser abgiebt und das Antimon zurückläſst. Man erhält es mit Natrium, wenn derselbe Versuch mit saurem weinsteinsauren Natron und Antimon gemacht wird. Nach Serullas Versuchen werden diese Verbindungen sogar

von basischem kohlensauren Kali oder Natron, Kohlenpulver und Antimon erhalten. Je weniger Antimon man nimmt, je reicher werden sie an Kalium und Natrium. Wird die erhaltene Masse zu einem feinen Pulver gerieben und auf ein Papier gelegt, so erhitzt sie sich und wird bald glühend. Sie wird am besten unter Naphtha aufbewahrt, denn das Kalium wird in der Luft zerstört. Setzt man bei ihrer Bereitung einen Ueberschuſs von Kohle zu, so erhält man eine pulverförmige Masse, die noch leichter sich von selbst entzündet, als die geschmolzene Legirung. Nach Serullas bekommt man einen Pyrophor, wenn man Brechweinstein mit 2 pC. Kohle genau mischt und in einem lutirten Tiegel einer zweistündigen Weiſsglühhitze aussetzt. Man läſst die Masse im Tiegel erkalten, und wenn man sie nachher aus dem Tiegel herausnimmt, so zündet sie sich an und brennt sogar mit Funkensprühen. — Keine dieser Metallmischungen läſst sich bei der Weiſsglühhitze verflüchtigen.

Antimonsalze. Die allgemeinen Eigenschaften der Antimonsalze sind: ein schwacher metallischer Geschmack, daſs sie bei der Verdünnung mit Wasser getrübt werden, daſs Hydrothionalkali sie mit feuerrother Farbe niederschlägt, und daſs das Antimon durch Eisen und Zinn aus ihnen metallisch niedergeschlagen wird. In concentrirtem Zustande werden sie nicht von concentrirter Blutlauge gefällt.

Schwefelsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn man Antimon mit concentrirter Schwefelsäure kocht. Es entwickelt sich dabei schweflichte Säure, und man erhält eine weiſse Salzmasse, die neutrales schwefelsaures Antimon oxydirt. Durch Zusatz von Wasser wird es zerlegt, ein pulverförmiges, basisches Salz bleibt unaufgelöst, und das Wasser nimmt ein saures Salz auf. Die Auflösung giebt beim Abdampfen kleine nadelförmige Krystalle, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Schweflichtsaures Antimonoxyd erhält man, wenn das Oxyd mit schweflichter Säure digerirt wird, oder wenn man durch salzsaures Antimonoxyd schweflichtsaures Gas lei-

tet. Es ist unauflöslich. Es giebt kein salpetersaures Antimonoxyd. Die concentrirte Säure greift das Metall in der Kälte an, aber die verdünnte erst bei der Siedhitze. Sowohl die Säure, als das Wasser, wird zersetzt, und es bildet sich salpetersaures Ammoniak. Der gröſsere Theil des gebildeten Oxyds wird mit einer geringen Menge Säure als ein basisches Salz niedergeschlagen, und die Auflösung behält nur unbedeutend davon zurück, welches zum Theil als kleine Krystalle auf dem Gefäſse anschieſst. Das basische Salz wird durch wiederholte Digestion mit Wasser zersetzt, und läſst das Oxyd rein zurück. Salzsaures Antimonoxyd erhält man entweder, wenn Antimonpulver mit oxydirtsalzsaurem Gas behandelt wird, oder auch wenn man Schwefelantimon mit salzsaurem Quecksilberoxyd destillirt, wobei salzsaures Antimonoxyd bei einer gelinden Hitze überdestillirt und Schwefelquecksilber in der Retorte zurückbleibt. Da das Quecksilbersalz kein Krystallwasser enthält, so erhält man auch ein wasserfreies Antimonsalz. Es flieſst in Wärme wie ein Oel, aber es gesteht krystallinisch beim Erkalten. Seiner butterähnlichen Consistenz wegen wurde es vormals *Butyrum antimonii* genannt. Die in der Retorte zurückgebliebene Quecksilber-Verbindung giebt bei der Sublimation Zinnober, welcher von älteren Chemikern *Cinabaris antimonii* genannt wurde. Zum medicinischen Gebrauch wird dieses Salz auf eine weniger kostbare Art und nicht völlig wasserfrei bereitet. Durch Reiben mischt man 2 Theile decrepitirtes Kochsalz und 1 Theil *Crocus antimonii*, und destillirt dies Gemenge darauf in einer Retorte mit 1 Theil stark concentrirter Schwefelsäure, wobei das Antimonsalz in die Vorlage übergeht; und in der Retorte bleibt schwefelsaures Natron und Schwefelantimon zurück. Die beste Art, es zum technischen Bedarf zu bereiten, ist jedoch, wenn man Antimon oder dessen Oxyd in Schwefelsäure auflöst, die Masse zur Trockne abdampft, sie mit doppelt so viel, dem Gewichte nach, oder etwas mehr, salzsaurem Natron mischt, und das Gemenge destillirt, wobei schwefelsaures

Natron in der Retorte zurückbleibt und salzsaures Antimonoxyd in die Vorlage übergeht. Das erhaltene Salz ist ein scharfes Aetzmittel, und wurde vorher in der schwedischen Pharmacopoe *Causticum antimoniale* genannt. In der Luft stöfst es Dämpfe aus, zieht Feuchtigkeit an und trübt sich. Mit Wasser gemischt, schlägt es ein basisches Salz nieder, welches vormals *Pulvis algarothi* genannt wurde. Wird dieses basische Salz getrocknet und in einer Retorte erhitzt, so giebt es ein neutrales Salz, welches überdestillirt, und Oxyd, das in der Retorte zurückbleibt. Es wird von den kohlensauren Alkalien zersetzt, welche die Säure ausziehen und das kohlensäurefreie Oxyd zurücklassen. Das basische Salz enthält, nach Bucholz, 4,7 pC. Salzsäure, und soll bisweilen in krystallinischer Form erhalten werden können. Die Flüssigkeit, woraus es sich niedergeschlagen hat, ist sauer, und man bedient sich derselben zum Reinmachen von gelbem Wachsleder, z. B. von Stiefelkragen, die ihre ursprüngliche gelbe Farbe davon wiedererhalten. Man bedient sich auch dieser Flüssigkeit, um Eisenwaaren, z. B. Flintenläufen, einen dünnen und gleichförmigen Ueberzug von Oxyd zu geben, wodurch es das Metall gegen fernere Oxydation schützt. — Man kann Antimonoxyd in flüssiger Salzsäure auflösen, aber diese Auflösung ist in demselben Zustande, wie ein mit etwas Wasser verdünntes und niedergeschlagenes salzsaures Antimonoxyd, und kann also nicht neutral werden. Jodsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn Antimon mit Jodsuperoxyd gemischt wird, mit welchem die Masse sich ohne Mitwirkung äufserer Wärme verbindet; man erhält ein leichtflüssiges Salz von einer dunkelrothen Farbe, welches überdestillirt werden kann. Es löst sich in Wasser leicht auf und wird von kaustischem Kali nicht niedergeschlagen. Phosphorsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn man das Oxyd mit Phosphorsäure digerirt. Die erhaltene Auflösung kann, nach Wenzel, nicht zum Krystallisiren gebracht werden, und giebt abgedampft eine schwärzlichgrüne, zerfliefsende Masse, die, bis zur Trockne abgedampft, zu Glas ge-

schmolzen werden kann. Man hat ein pharmaceutisches Präparat, welches *Pulvis antimonialis* oder, nach seinem Erfinder, dem englischen Arzt James, *Pulvis Jacobi* genannt wird, als ein phosphorsaures Antimonoxyd angesehen. Man erhält es nach seiner Angabe, wenn man gleiche Theile geraspeltes Hirschhorn und Schwefelantimon zusammen glüht, bis die Mischung eine weifse Farbe annimmt. Dieses Pulver ist wohl eigentlich nichts anders, als ein Gemenge von antimonichter Säure mit phosphorsaurem Kalk, worin jedoch eine kleine Portion antimonichtsaure Kalkerde sich befindet, die mit Wasser ausgezogen werden kann, und die diesem einen schwachen metallischen Geschmack mittheilt. Bei der Untersuchung eines solchen von Dr. James Erben verkauften Pulvers, fand ich, dafs es beinahe $\frac{2}{3}$ antimonichte Säure, $\frac{1}{3}$ phosphorsauren Kalk, welcher ohne Aufbrausen von Säuren aufgelöst ward, und kaum 1 pC. in Wasser auflösliche antimonichtsaure Kalkerde enthielt. Die Zusammensetzung dieses Pulvers fällt sonst in den Officinen höchst verschieden aus. Chenevix fand darin 44 pC. antimonichte Säure, und Pearson 57. Jetzt schreibt man zu seiner Bereitung gleiche Theile Knochenasche und Schwefelantimon vor, die zusammen weifs gebrannt werden. Es ist klar, dafs nur nach James Vorschrift die vorher angeführte Proportion unter den Bestandtheilen erhalten werden kann. Flufsspathsaures und boraxsaures Antimonoxyd sind unbekannt; man sieht sie als unauflöslich an. Kohlensäure hat man mit diesem Oxyd nicht verbinden können. Arseniksaures Antimonoxyd wird durch Zersetzung des salzsauren Antimonoxyds mit arseniksaurem Kali erhalten; es schlägt sich als ein weifses Pulver nieder. Arsenichtsaures Antimonoxyd erhält man, wenn Antimon mit flüssiger Arseniksäure digerirt wird. Die Säure wird zur arsenichten Säure reducirt, und wenn man die Flüssigkeit verdünnt, wird das arsenichtsaure Salz niedergeschlagen. Molybdänsaures und chromsaures Antimonoxyd werden als ein gelbes Pulver niedergeschlagen. Das erstere ist in kochendem Wasser auflös-

lich. Essigsaures Antimonoxyd wird bei der Auflösung des Oxyds in Essig erhalten. Es ist leicht auflöslich und schieſst in kleinen Krystallen an. Vormals ward es als Brechmittel benutzt. Kleesaures Antimonoxyd erhält man, entweder wenn das Oxyd mit der Säure digerirt, oder wenn die letztere in eine Auflösung von essigsaurem Antimonoxyd getröpfelt wird. Es löst sich nur langsam auf und wird als ein krystallinisches Pulver niedergeschlagen. Weinsteinsaures Antimonoxyd erhält man durch die Auflösung des Oxyds in Weinsteinsäure. Das Salz ist leicht auflöslich und schieſst in vierseitigen Krystallen an, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Benzoesaures Antimonoxyd giebt ein weiſses, blättriges, in der Luft unveränderliches Salz, welches sowohl in Alkohol, als in Wasser auflöslich ist. Bernsteinsäure und Ameisensäure lösen beide das Antimonoxyd auf, aber die Salze, die sie bilden, sind unbekannt. Blausäure giebt mit dem Antimonoxyd eine auflösliche Verbindung. Der beim Niederschlagen von salzsaurem Antimonoxyd mit einer schwachen Blutlauge erhaltene Niederschlag, entsteht nur vom Wasser und enthält keine Blausäure.

Doppelsalze. Von diesen ist bis jetzt nur ein einziges mit einiger Sicherheit bekannt, und dieses macht das vorzüglichste Antimonial-Präparat zum medicinischen Gebrauch aus. Dieses ist die Verbindung der Weinsteinsäure mit Kali und Antimonoxyd. Sie wurde vorher in der Pharmacie *Tartarus emeticus*, Brechweinstein, genannt. Man erhält dieses Salz, wenn man saures weinsteinsaures Kali bis zur Sättigung der freien Säure mit Antimonoxyd kocht, die Auflösung darauf filtrirt und zur Krystallisation abdampft. Hiezu paſst am besten das Oxyd, welches man erhält, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst, oder wenn das salzsaure oder schwefelsaure Salz mit Wasser zersetzt und das Oxyd mit kochendheiſsem Wasser gut gewaschen wird; aber da das auf dem nassen Wege bereitete Oxyd immer theurer ausfällt, bereitet man dieses Salz am wohlfeilsten aus dem

Oxyd, welches durch Röstung des Schwefelantimons und Schmelzung der gerösteten Masse mit Schwefelantimon erhalten wird, so wie ich es schon beim Antimonoxyd angeführt habe. Man reibt das Oxyd zum feinsten Pulver und mischt es mit $\frac{2}{3}$ oder der Hälfte seines Gewichts *Cremor tartari* und 5 bis 6 Theilen Wasser, und kocht das Gemenge, bis daſs die ganze Quantität von *Cremor tartari* aufgelöst ist. Gleiche Gewichtstheile vom Oxyd und vom *Cremor tartari* sind zwar mehr als hinreichend, um sich unter einander zu sättigen, aber man setzt einen Ueberschuſs des Oxyds zu, um mit mehr Sicherheit die freie Weinsteinsäure im *Cremor tartari* zu sättigen. Das Wasser ist in der Menge enthalten, daſs der gröſsere Theil der neuen Verbindung beim Erkalten krystallisirt. Das Doppelsalz schieſst in groſsen Krystallen an, die in der Luft weiſs werden und ihr Krystallwasser verlieren; sie lösen sich in 14 Th. kalten und in 1,88 Th. kochendheiſsen Wassers auf. Es geschieht bisweilen, daſs, nachdem das Doppelsalz aus der Mutterlauge angeschossen ist, diese sich beinahe wie gelatinirt zeigt; aber sie giebt, wenn sie umgerührt wird, eine geringe Quantität federartiger Krystalle, während dessen sie ihre flüssige Form wiedernimmt. Diese Krystalle sind neutraler weinsteinsaurer Kalk, der durch die Sättigung der freien Säure seine Auflöslichkeit verloren hat, welcher aber später, als das Doppelsalz krystallisirt. Dampft man die Auflösung, woraus das Salz krystallisirte, ab, so erhält man eine syrupsdicke, nicht krystallisirende, aber antimonhaltige Masse, die ein Doppelsalz in einer andern Proportion unter den Bestandtheilen zu sein scheint.

Die Vorschrift in unserer älteren Pharmacopoe, *Crocus* mit *Cremor tartari* eine Stunde zu kochen, und darauf die Auflösung zu filtriren und zur Trockne abzudampfen, giebt ein Präparat von nicht immer gleicher Zusammensetzung, welches zuweilen ungesättigten *Cremor tartari* enthalten kann. Die meisten Pharmacopoeen haben in neueren Zeiten die Bereitung des Brechweinsteins durch Krystallisation vorgeschrieben, weil dieser in seiner Zusammensetzung

immer gleichförmig ist. Dabei hat man aber den nicht krystallisirbaren Rückstand unbeachtet gelassen, der mehr Antimonoxyd gegen Weinsteinsäure und Kali enthält, als der krystallisirte Theil. Ob die nicht krystallisirbare Verbindung immer in gleicher Menge gebildet wird, oder ob sie durch langes anhaltendes Digeriren des sauren weinsteinsauren Kali's mit überschüssigem Antimonoxyd in gröſserer Menge erhalten wird, ist noch gar nicht untersucht.

Die Zusammensetzung des Brechweinsteins ist lange ein Räthsel gewesen, indem die Chemiker sie sehr verschieden fanden. Die Versuche von Wallquist scheinen aber alle Zweifel weggeräumt zu haben, welche meistens davon herrührten, daſs man den Antimongehalt nicht mit völliger Sicherheit ausscheiden konnte. Er fand, daſs dieses nur durch metallisches Eisen vollständig geschieht, indem man Salzsäure zusetzt. Nach Wallquist's Versuchen sind die Verhältnisse der Weinsteinsäure und des Kali's darin, wie im sauren Salze, welches dazu noch eine solche Menge Antimonoxyd aufnimmt, daſs dieses 3mal so viel Sauerstoff wie das Kali enthält. Daher wenn der Sauerstoff im Kali 1 ist, so beträgt er im Antimonoxyd 3, und in der Weinsteinsäure 10. Zugleich enthält der Brechweinstein eine Menge Krystallwasser, dessen Sauerstoff 2 beträgt. Der Brechweinstein enthält also auf 100 Theile Weinsteinsäure 38,61, Antimonoxyd 42,99, Kali 13,26, und Wasser 5,14. Wallquist hat gefunden, daſs der gröſste Theil der anderen weinsteinsauren Salze analoge Verbindungen mit dem Antimonoxyd bildet, welche ganz nach dem oben angeführten Gesetze zusammengesetzt sind. Er hat dergleichen, meistens durch doppelte Zerlegung von Brechweinstein mit anderen Salzen, von weinsteinsaurer Baryterde, Kalkerde, Silberoxyd u. m. a. gebildet. Das Silbersalz besteht aus Weinsteinsäure 31,5, Antimonoxyd 36,94, Silberoxyd 27,31, und Wasser 4,25. Da der Sauerstoff der beiden Basen zusammengenommen zu dem der Weinsteinsäure, wie 4 : 10 oder wie 2 : 5 in diesen Salzen ist, so äuſsert Wallquist die Vermuthung,

dafs diese ganze Reihe von Salzen Doppelsalze mit zwei Säuren sein können, worin die Base zwischen der Weinsteinsäure und dem Antimonoxyd (welches darin die Rolle einer Säure spielen sollte) gleich vertheilt wäre. Er stützt diese Behauptung darauf, dafs die basischen Oxyde, welche sich mit saurem weinsteinsauren Kali verbinden, neutrale Doppelsalze mit zwei Basen darstellen. Es wäre auch allerdings möglich, dafs die Weinsteinsäure, dessen Sättigungscapacität, so wie die der Phosphorsäure und Arseniksäure, 5mal den Sauerstoff der Base beträgt, in ihren basischen Verbindungen den nämlichen Multipeln, wie die Phosphorsäure, folgt, wodurch in einem solchen basischen Salze der Sauerstoff der Base zu dem der Säure sich wie 2 : 5 verhalten mufs, wie es auch hier der Fall ist. Die Pharmacopoeen nehmen noch ein Präparat dieses Salzes auf, welches man erhält, wenn *Crocus antimonii* mit 24mal so viel spanischen Wein 24 Stunden digerirt wird. Dieser Wein erhält nachher den Namen *Vinum antimoniatum*. Er ist ein schlechtes Präparat, dessen Antimongehalt veränderlich ist, je nachdem der Wein mehr oder weniger sauer ist. Es mufs von den Aerzten nicht angewandt werden, sondern man kann statt dessen eine bestimmte Menge des reinen Doppelsalzes auflösen lassen, wodurch man ein zuverlässiges Arzeneimittel erhält.

Ich übergehe eine Menge Antimonial-Präparate, die vormals in der Arzneikunst angewandt wurden, und die von dem uncultivirten Zustande der Chemie zu der Zeit ihrer Erfindung zeugen. Spätere Erfahrungen haben sie als unsicher oder unnöthig verworfen. Solche sind: *Nitrum antimoniatum, Regulus antimonii medicinalis, Tinctura antimonii tartarisata, genuina Mangoldii* und *saponata Schutzii, Sapo stibiatus, Cerussa antimonii etc.*

Antimonpräparate haben, als Arzeneimittel, eine überaus grofse Anwendbarkeit. Sie wirken, in gröfserer Dose eingenommen, als heftige Brechmittel, die bisweilen zugleich laxiren; in geringerer Dose machen sie Ekel und befördern das Aufhusten in Brustkrankheiten, auch unterhalten

und fördern sie die unmerkliche Ausdünstung. Ihr Gebrauch als Heilmittel wurde zuerst von Mönchen eingeführt, welche oft diese Mittel bei ihren Mitbrüdern miſsbrauchten und durch aufs Gerathewohl eingegebene gröſsere Dosen sehr gefährliche Wirkungen hervorbrachten, wodurch diese Präparate eine Zeit über von der Facultät in Paris gänzlich verboten wurden. Das Metall erhielt seinen Namen vom griechischen Worte *αντι* (gegen) und dem französischen *moine* (Mönch).

In den Künsten bedient man sich des Antimons als eine Beimengung zum Zinn und Blei, um sie härter zu machen, zur Reinigung des Goldes, und es macht ein Hauptbestandtheil der Metallmasse aus, deren man sich zum Schriftgieſsen bedient.

7. Tellur. (*Tellurium.*)

Dieses Metall kommt sehr selten und immer regulinisch in der Natur vor. Man hat es bisher nur in einigen siebenbürgischen Golderzen gefunden, worin es mit Gold und Silber, bisweilen auch mit Kupfer und Blei verbunden ist. In Norwegen hat man geringe Quantitäten davon in Verbindung mit Wismuth und Selenium gefunden. Man soll es auch in Connecticut in Amerika gefunden haben. Es wurde im Jahr 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt, welcher, aus Miſstrauen zu seiner eigenen Entscheidung, eine kleine Probe des neuen Metalls Bergman zuschickte, um zu erfahren, ob es Antimon war oder nicht. Bergman fand, daſs dieses Metall nicht Antimon war; aber wegen der geringen Quantität der eingesandten Probe, konnte er die Eigenschaften dieses Metalls nicht näher bestimmen. Dieses geschah erst 16 Jahre später, als Klaproth die Untersuchung dieser Golderze unternahm. Er bestimmte die charakteristischen Kennzeichen dieses neuen Metalls, und gab ihm den Namen *Tellurium.*

Das tellurreichste Erz wird gediegenes Tellur genannt, und besteht, nach Klaproth, aus $\frac{1}{4}$ pC. Gold,

$7\frac{1}{4}$ pC. Eisen und $92\frac{1}{2}$ pC. Tellur. Um das Tellur darzustellen, löste Klaproth das Fossil in Salpetersäure auf, und mischte die Auflösung mit kaustischem Kali, bis daſs der weiſse Niederschlag, der sich zuerst zeigte, sich wieder aufgelöst hatte und das Eisenoxyd unaufgelöst zurückblieb. Die alkalische Flüssigkeit wurde filtrirt und mit Salpetersäure völlig neutralisirt, wobei das Telluroxyd niedergeschlagen wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und 100 Theile davon wurden mit 9 Theilen Kohlenpulver gemischt und in einer gläsernen Retorte im Sandbade erhitzt. Bei einer gewissen erhöheten Temperatur wurde das Tellurmetall mit einer kleinen Detonation reducirt, ein Theil des Metalls wurde im oberen Theile der Retorte sublimirt, und am Boden blieb ein geflossenes Metallkorn liegen. Auf diese Art gewonnen, enthält jedoch das Metall eine Quantität Kalium, das mit dem Tellur zugleich aus dem Kali reducirt wird, welches das Telluroxyd immer zurückhält, wenn man es aus einer alkalischen Auflösung gefällt hat. Das Kalium kann jedoch davon getrennt werden, wenn das Metall mit einer kleinen Menge Tulluroxyd gemischt und geschmolzen wird. Das reducirte Tellurmetall hat, nach Klaproth, eine dunkele Zinnfarbe, wenig Glanz, ein blätteriges Gefüge und eine stark spiegelnde Bruchfläche. Bei langsamer Abkühlung wird es an der Oberfläche krystallinisch. Sein specifisches Gwicht ist 6,115. Es ist spröde, sehr leichtflüssig, und steht in dieser Hinsicht zwischen Blei und Antimon; es verfliegt bei einer höheren Temperatur. Es wird nur von der Salpetersäure und von der Salpetersalzsäure aufgelöst.

Man kennt bisher bloſs eine einzige Oxydationsstufe des Tellur, diese erhält man sowohl wenn das Metall in offener Luft oxydirt, als wenn es in Salpetersäure aufgelöst wird. Wenn Tellur in der freien Luft erhitzt wird, entzündet es sich und brennt mit einer lebhaften, blauen, an den Kanten grünlichen Flamme, und einem dicken, weiſsen Rauch, welcher, wenn das Tellur rein ist, einen schwachen, säuerlichen Geruch hat, aber wenn es, wie

es

es nicht selten geschieht, eine Beimischung von Selenium hat, so erhält der Rauch den Geruch von verfaulten Rettigen; Klaproth sah diesen Geruch für ein charakteristisches Kennzeichen des Tellurs an. Diesen Geruch bringt aber jedoch das Tellur nicht hervor, welches aus der natürlichen Verbindung von Tellur mit Gold und Silber, die man *Aurum graphicum*, oder Schrifterz nennt, erhalten wird. Man erhält das reinste Telluroxyd, wenn das Tellurmetall in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung abgedampft und gelinde geglüht wird. Schlägt man es aus der Auflösung mit einem Alkali nieder, so verbindet es sich mit einem Antheil des Fällungsmittels. Das niedergeschlagene Telluroxyd ist weifs, pulverförmig. Das geschmolzene ist farbenlos, klar, aber nach dem Erkalten strohgelb und hat einen strahligen, krystallinischen Bruch. Geglüht verflüchtigt es sich leicht. In dieser Hinsicht gleicht es dem Antimonoxyd, aber dieses ist flüchtiger, und wenn bei Löthrohrversuchen die Stelle, woran sich das Oxyd abgesetzt hat, aufs Neue erhitzt wird, so verfliegt das Antimonoxyd und läfst den Flecken leer, aber das Telluroxyd bildet kleine, farbenlose Tropfen, die nur erst bei einer noch höheren Temperatur verfliegen. Man kann sie auch daran unterscheiden, dafs der vom Antimon auf der Kohle gemachte Beschlag mit einer bläulichen, oder mit keiner Farbe in der reducirenden Flamme verschwindet, da das Telluroxyd im Gegentheil den Kanten der Flamme eine sehr schöne grüne Farbe mittheilt.

Das Telluroxyd hat die doppelte Eigenschaft, Salze als Säuren mit den Salzbasen und als Basen mit den Säuren zu bilden. Es enthält 19,87 pC. Sauerstoff, und seine Sättigungscapacität als Säure ist die Hälfte seines Sauerstoffsgehalts, oder 9,935.

Tellursaure Salze erhält man, wenn das Telluroxyd mit Alkali behandelt wird, und nachher aus dieser Verbindung durch doppelte Zersetzung. Sie sind bisher beinahe gar nicht untersucht. Tellursaures Kali löst sich in Wasser nur schwer auf, wird im Kochen leichter aufgelöst und schlägt sich beim Erkalten als ein weifses Pul-

ver, ohne deutliche Zeichen zur Krystallisation, nieder. Schmilzt man Salpeter mit Telluroxyd zusammen, so wird die Salpetersäure ausgetrieben und man erhält eine emaillweiſse Masse, die sich in kaltem Wasser nur schwer auflöst. In kochendem Wasser aufgelöst und mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, giebt es einen weiſsen Niederschlag, der auf Lackmuspapier wie Säure reagirt und in der Destillation Wasser giebt. Es ist saures tellursaures Kali. Tellursaures Ammoniak verhält sich ebenso. Tellursaurer Kalk und Baryt sind beide unauflösliche, weiſse Niederschläge. Tellursaure Erden im Allgemeinen, sind unauflösliche Niederschläge, die man erhält, wenn ihre Neutralsalze mit einer Auflösung von tellursaurem Kali niedergeschlagen werden. Die meisten schmelzen leicht und werden auf Kohle vor dem Löthrohr mit einer kleinen Verpuffung reducirt, wobei eine metallische Legirung beider Metalle gebildet wird.

Das Tellur verbindet sich, nach Klaproth, mit Schwefel in zwei Verhältnissen. Schwefeltellur im Minimum ist stahlgrau, halbgeflossen, porös und von mittelmäſsigem Metallglanz. Wird es mit mehr Schwefel geschmolzen, so erhält man ein bleifarbiges, strahliges, krystallisirtes, im Maximum geschwefeltes Tellur. Es ist noch unbekannt, ob Tellur mit Phosphor und mit Kohlenstoff verbunden werden kann.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Tellur in zwei Verhältnissen. Ritter entdeckte zuerst diese Verbindung, und Davy hat nachher unsere Kenntnisse davon erweitert. Wenn man bei der Zersetzung einer Flüssigkeit in der elektrischen Säule sich des Tellurs zum Leiter am negativen Pole bedient, so färbt sich die Flüssigkeit purpurroth, und es setzt sich allmählig ein braunes Pulver ab, welches Tellurwasserstoff im Maximum von Tellurgehalt ist. Schmilzt man Tellur mit Zinn oder Zink zusammen und übergieſst das Gemenge mit Salzsäure, so entwickelt sich ein Gas, welches dem Schwefelwasserstoffgas so sehr ähnelt, daſs man es, dem Geruch nach, schwer-

lich davon unterscheiden kann. Dieses Gas röthet das Lackmuspapier, ist in Wasser auflöslich, und verbindet sich mit verschiedenen Salzbasen zu eigenen Salzen. Es ist Tellurwasserstoff im Minimum von Metallgehalt. Die Auflösung desselben in Wasser ist klar, aber in der Luft oder in Berührung mit Salzsäuresuperoxydul wird sie zersetzt, nimmt eine braune Farbe an und setzt Tellurmetall ab, welches, wenn man nachher Salzsäuresuperoxydul zusetzt, als salzsaures Telluroxyd aufgelöst wird. Tellurwasserstoff hat alle Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs. So wie dieses, reducirt es alle Metallauflösungen, und es bildet sich dabei eine metallische Legirung von Tellur und den aufgelösten Metallen. Wenn Tellurwasserstoff mit den Alkalien oder den alkalischen Erden in Berührung kommt, so werden diese davon zersetzt, indem im Wasser auflösliche Tellurmetalle gebildet werden. Ob es Verbindungen von Tellurkalium, Tellurnatrium u. s. w. mit Tellurwasserstoff giebt, welche den Hydrothionalkalien entsprechen, ist zur Zeit noch nicht untersucht, und die Seltenheit des Tellurmetalls erschwert eine Untersuchung dieser Verbindungen. Der Tellurwasserstoff scheint mit dem Schwefelwasserstoffgas proportional zusammengesetzt zu sein, so daſs es bei der Zersetzung der Metallsalze nur Wasser und Tellurmetall bildet, ohne daſs irgend ein Bestandtheil überschüssig vorhanden wäre. Er enthält 2,99 pC. Wasserstoff.

Das Tellur verbindet sich leicht mit anderen Metallen, und verhält sich in diesen Verbindungen zu den Metallen, wie der Schwefel und das Arsenik in den Schwefel- und Arsenikmetallen. Die Natur bringt in den vorhererwähnten siebenbürgischen Gruben Tellurgold, Tellursilber, Tellurblei und Tellureisen hervor. Mit Kalium verbindet es sich, nach Davy, wobei die Verbindung bis zum Glühen erhitzt wird, so wie es geschieht, wenn Kalium oder irgend ein anderes Metall mit Schwefel verbunden wird. Er erhielt dieselbe Verbindung, wenn 100 Gran Telluroxyd, 20 Gran Kali und 10 Gran Kohle, wohl gemischt, in einer gläsernen Retorte erhitzt wur-

den. Die Masse wurde reducirt und glühte in der Retorte, ehe sie noch von aufsen diesen Grad der Hitze erreicht hatte. Es schmilzt nicht vor dem Glühen. Enthält es eine hinreichende Quantität Tellur, so wird es gänzlich, ohne die geringste Entwickelung von Gas, in Wasser aufgelöst und das Wasser färbt sich purpurroth. Enthält es eine geringere Quantität Tellur, so sieht es grau aus und wird unter Entwickelung von etwas Wasserstoffgas aufgelöst. Bei dieser Auflösung löst sich entweder das Tellurkalium unverändert in Wasser auf, oder es wird das Wasser zersetzt, der Sauerstoff verbindet sich mit dem Kalium zu Kali, und der Wasserstoff mit dem Tellur, woraus Hydrotellurkali entsteht. Läfst man diese Auflösung in der Luft, so überzieht sie sich in einigen Minuten mit einer dünnen Haut von metallischem Tellur, die sich fortdauernd vermehrt, bis dafs endlich die ganze Quantität des Tellurs ausgefällt ist. Giefst man Salzsäure in die von Tellurkalium in Wasser erhaltene Auflösung, so entwickelt sich Tellurwasserstoffgas mit Aufbrausen. Kocht man Tellur mit concentrirtem kaustischen Kali, so erhält man eine ähnliche, weinrothe Flüssigkeit, die sowohl durch Verdünnung als durch Erkalten niedergeschlagen wird und nachher kein Tellur mehr enthält. Es oxydirt sich dabei etwas Tellur auf Kosten des Kali's oder des Wassers, und es bildet sich tellursaures Kali und Tellurkalium, oder auch Hydrotellurkali. Wenn die Masse mit Wasser verdünnt wird, oxydirt sich das Kalium oder der Wasserstoff auf Kosten des Oxyds, und das Metall wird niedergeschlagen. — Mit wasserfreiem Blutlaugensalze (mit Cyaneisen und Cyankalium nämlich) kann Tellur zu einer homogenen, grauen Masse zusammengeschmolzen werden. Beim Zusetzen von Wasser wird das Blutlaugensalz aufgelöst, und das Tellur bleibt als ein graues Pulver zurück.

Selentellurium erhält man, wenn Selenium und Tellurium zusammengeschmolzen werden. Es entsteht dabei keine Feuererscheinung. Die Verbindung schmilzt leicht, ist metallglänzend und flüchtig, so dafs sie über-

destillirt werden kann. In der Luft erhitzt, wird sie oxydirt und bildet helle, durchsichtige Tropfen, welche selensaures Telluroxyd zu sein scheinen.

Die Tellursalze, worin das Telluroxyd die Rolle einer Base spielt, sind wenig bekannt. Sie sind farbenlos, haben einen metallischen und rettigähnlichen Geschmack. Sie werden von den Alkalien mit weifser Farbe niedergeschlagen, und der Niederschlag wird von mehr zugegossenem Alkali aufgelöst. Schwefelwasserstoffgas schlägt sie mit schwarzer und Galläpfelinfusion mit isabellgelber Farbe nieder. Antimon, Zinn, Zink, Kupfer und Phosphor schlagen das Tellur aus seinen Auflösungen metallisch nieder. Schwefelsaures Telluroxyd ist leicht auflöslich. Wird Tellurmetall kalt mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, so erhält man eine kermesrothe Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt, metallisches Tellur niederschlägt, und die beim Erhitzen farbenlos wird. Salpetersaures Telluroxyd schiefst in kleinen, weifsen, leichten, dendritisch zusammengefügten Krystallen an. Salzsaures Telluroxyd wird vom Wasser zersetzt. Es schlägt sich dabei ein basisches Salz nieder, welches wiederaufgelöst wird, wenn man mehr Wasser zugiefst. Jodsaures Telluroxyd ist rothbraun, wird in Wasser leicht aufgelöst, nicht von Kali niedergeschlagen, aber giebt eine Art von Doppelsalz, welches man zum Anschiefsen in kleinen Krystallkörnern bringen kann. Phosphorsaures, arseniksaures, molybdänsaures und wolframsaures Telluroxyd, sind weifs, unauflöslich und pulverförmig. Chromsaures Telluroxyd ist ein gelbes, unauflösliches Pulver. Das saure Salz ist auflöslich und giebt beim Abdampfen einen dicken Syrup, der nicht krystallisirt.

8. Tantal.

Dieses Metall wurde im Jahr 1803 von Ekeberg entdeckt. Er fand es in zwei vorher unbekannten Steinarten, die eine aus Finland, die von ihm den Namen

Tantalit erhielt, und die andere aus Ytterby in Roslagen, die er Yttrotantal nannte. Im Tantalit ist es mit Eisenoxydul und Manganoxydul verbunden, und im Yttrotantal kommt es mit Yttererde, Eisenoxyd, Uranoxyd und Wolframsäure vor. Man hat nachher diese Mineralien in der Gegend um Fahlun angetroffen, und hat den Tantalit auch in Bayern und in Amerika gefunden; aber man kann sie dessen ungeachtet zu den seltensten Mineralien zählen. Den Namen Tantal leitete Ekeberg aus der Eigenschaft seines Oxyds, nicht von Säuren aufgelöst zu werden, her, worin er es mit der bekannten Fabel von Tantalus verglich, der bis ans Kinn im Wasser stand, ohne seinen Durst stillen zu können.

Einige Zeit vorher hatte der englische Chemiker Hatchett, in einer Steinart von Columbia in Amerika, einen eigenen metallischen Körper entdeckt, den er *Columbium* nannte, und dessen Oxyd die Eigenschaft einer Säure hatte, die sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege die Kohlensäure aus den Alkalien vertrieb, und mit dem Phosphorsalz vor dem Löthrohr ein blaues, ins Rothe fallendes Glas gab; Eigenschaften, die dem Oxyd des Tantals nicht gehören, aber die im Gegentheil auf Wolframsäure deuten. Wollaston hat darauf durch Versuche an dem von Hatchett untersuchten Mineral gezeigt, dafs Columbium und Tantal dasselbe Metall sei, und da Wolfram ein sehr gewöhnlicher Begleiter des Tantals ist, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs Hatchetts Columbiumsäure eine Mischung von Tantaloxyd mit Wolframsäure gewesen ist, obgleich man behauptet, dafs Wollaston die Anwesenheit von Wolfram im Columbit nicht hat entdecken können.

Die Reduction des Tantals hat dieselben Schwierigkeiten, wie die der vorhergehenden Metalle, und zwar deshalb, dafs man es nicht im geflossenen Zustande hat erhalten können. Ekeberg erhielt es als einen nur leicht zusammengebackenen Klumpen, der an der Oberfläche einigen Metallglanz zu haben schien, und der im Reiben ein dunkeles Pulver gab. Bei einigen Versu-

chen, die ich in Gesellschaft der Herren Gahn und Eggertz in Fahlun angestellt habe, legten wir Tantaloxyd in einen Kohlentiegel ein, worin wir ein Loch von der Gröſse eines Gänsekiels gebohrt hatten, stampften das Oxyd etwas zusammen und setzten es darauf in einem lutirten hessischen Tiegel der Hitze aus, die man gewöhnlich zur Schmelzung und zur Reduction von Mangan giebt, und womit, in verschiedenen Versuchen, eine bis $1\frac{1}{2}$ Stunde fortgesetzt wurde. Nach dem Erkalten fanden wir das Tantal reducirt, in einem Klumpen zusammengebacken, der die Form des Lochs hatte; es war zusammengeschrumpft und lag ganz los in dem Tiegel. Je stärker die Hitze war und je länger sie gedauert hatte, je gröſser war der Zusammenhang in der reducirten Probe, welche an ihrer äuſsersten Oberfläche ein messinggelbes, metallglänzendes Häutchen hatte. Das auf diese Art erhaltene Metall ist zu porös, um sein eigenthümliches Gewicht bestimmen zu können. Seine Farbe ist dunkelgrau. Mit einem Polierstahl oder mit Blutstein hart gestrichen, giebt es einen metallglänzenden, eisenähnlichen Strich, und dieses geschieht auch, wenn es gegen einen feinen Wetzstein geschliffen wird. Es giebt gewöhnlich, wenn es gleich nach der Bereitung angefeuchtet wird, einen Geruch von Wasserstoffgas, dem ähnlich, der von nassem Manganmetall sich entwickelt. Diese Eigenschaft scheint nicht dem Tantal, sondern einem kleinen Hinterhalt von Mangan zu gehören, das einen Bestandtheil des Tantalits ausmacht, und wovon das Tantal nicht recht vollkommen befreit werden zu können scheint. Das Tantal wird an der Luft nicht verändert. Es giebt, wenn man es reibt, ein dunkelbraunes Pulver, ohne alle Zeichen von metallischem Glanz. Seine kleinsten Theile sind so hart, daſs sie das Glas ritzen. Es wird von keiner Säure, nicht einmal von Königswasser, aufgelöst, aber wenn man es mit Kalihydrat schmilzt, so wird es oxydirt und verbindet sich mit dem Alkali. Mit Salpeter verpufft es. In offener Luft bis zur gelinden Glühhitze erhitzt, verglimmt es und verwandelt sich in ein hellgraues Oxyd, dessen Farbe un-

gleich ist. Es kann auf diese Art nicht vollkommen oxydirt werden.

Die Verbindung des Tantals mit dem Sauerstoff kann sich nicht mit den Säuren verbinden; aber sie geht dagegen leicht Verbindungen mit Salzbasen ein, von dessen Eigenschaften die Unauflöslichkeit des Tantals in Säuren und seine Auflöslichkeit in Alkali herrührt. Da wir im Allgemeinen den elektronegativen Oxyden den Namen Säuren geben, so ziehe ich daher den Namen Tantalsäure vor.

Die Tantalsäure wird am besten aus dem Tantalit und auf folgende Art erhalten: Der Tantalit wird pulverisirt und geschlämmt. Das geschlämmte Pulver wird mit 6 bis 8 mal seines Gewichts saurem schwefelsauren Kali gemischt, und in einem Platinatiegel bis zum glühenden Fluſs erhitzt, bis Alles wie eine klare Auflösung flieſst, und sich kein unaufgelöstes Pulver am Boden des Tiegels mehr zeigt. Nachdem die Masse kalt geworden ist, reibt man sie zum feinen Pulver und kocht sie mit Wasser aus, so lange dieses noch etwas auflöst. Die freie Schwefelsäure löst sowohl die Tantalsäure, als die Basen, womit sie verbunden war, auf; aber wenn die gestandene Masse mit Wasser übergossen wird, nimmt dieses schwefelsaures Eisenoxyd und Manganoxydul auf, während die Tantalsäure unaufgelöst zurückbleibt. Aber sie ist in diesem Zustande noch nicht rein. Sie enthält eine Quantität Eisenoxyd, Zinnoxyd und Wolframsäure, von welchen die ersteren immer, und die letztere oft mit den Tantalerzen vorkommen. Um diese fortzuschaffen, wird sie gewaschen und darauf mit Hydrothionammoniak digerirt, welches die Wolframsäure und das Zinnoxyd auflöst und das Eisenoxyd zu Schwefeleisen reducirt, wobei die Tantalsäure, statt der weiſsen Farbe, eine schwarze oder grüne annimmt. Sie wird mit Wasser gewaschen, mit ein wenig Hydrothionammoniak gemischt, damit das Eisen sich nicht oxydiren kann; sie wird sodann mit concentrirter Salzsäure übergossen und so lange gekocht, bis sie wieder weiſs geworden ist. Man gieſst die saure Flüssigkeit, die

das Eisen enthält, ab, und wäscht die Tantalsäure mit kochendheifsem Wasser aus, so lange das durchgehende Wasser das Lackmuspapier noch röthet; sie wird dann getrocknet. Erhitzt man sie in einer Retorte, so giebt sie reines Wasser, welches nicht im geringsten sauer ist. Sie wird dabei in wasserfreie Tantalsäure verwandelt, aber sie verliert in demselben Augenblick gänzlich die Eigenschaft auf Lackmuspapier zu reagiren. Die wasserhaltige Säure enthält $10\frac{1}{2}$ pC. Wasser. Sie wird auf dem nassen Wege von den kaustischen Alkalien aufgelöst, aber sie zersetzt das kohlensaure Alkali nicht eher, als bis sie zum Glühen zusammen erhitzt werden. Die Tantalsäure wird in geringer Quantität in concentriter Schwefelsäure aufgelöst, woraus sie von Wasser wiederum gefällt werden kann.

Ekeberg bereitete die Tantalsäure durch Glühen des Tantalits mit kaustischem Kali; die geschmolzene Masse zog er mit Wasser aus, und fällte aus dieser Auflösung die Tantalsäure mit Salzsäure. Aufserdem, dafs die Bereitung der Säure auf diese Art theurer ist und weniger Ausbeute giebt, so hat diese Methode noch den Nachtheil, dafs immer ein Rückstand der Säure in der Salzsäure aufgelöst zurückbleibt, die, bei der Analyse tantalhaltiger Fossilien mit Kali, in allen den übrigen abgeschiedenen Bestandtheilen des Minerals eingemengt gefunden wird, ungefähr auf die nämliche Art, wie es mit der Kieselerde der Fall ist. So wie die Tantalsäure auf dem trockenen Wege beim Schmelzen vom sauren schwefelsauren Kali aufgelöst wird, eben so wird sie auf dem nassen Wege in grofser Menge vom sauren oxalsauren Kali aufgelöst, wenn man wasserhaltige Tantalsäure damit kocht. Die Auflösung ist farbenlos. Alkalien schlagen die Tantalsäure wieder daraus nieder. Enthält die Säure Wolfram, so gesteht die gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einer milchähnlichen Gallerte, und steckt man ein kleines Stück Zinn oder Zink hinein, so bekommt sie einen Stich ins Blaue. Vom sauren weinsteinsauren Kali wird sie wenig oder gar nicht aufgenommen. Wolla-

ston giebt an, daſs die Tantalsäure in Oxalsäure, Weinsteinsäure und Citronensäure auflöslich sein soll. Ich habe es nicht so gefunden. Diese Säuren nehmen eben so unbedeutende Spuren davon auf, wie die Mineralsäuren. Setzt man Blutlauge zu einer Auflösung von Tantalsäure in saurem oxalsauren Kali, so erhält man einen gelben Niederschlag. Eine Galläpfelinfusion giebt dieser Auflösung eine orangegelbe Farbe, und wenn eine gröſsere Menge zugesetzt wird, entsteht ein eben so gefärbter Niederschlag. Uebergieſst man das Hydrat der Tantalsäure mit Galläpfelinfusion, so nimmt es eine orangegelbe Farbe an, und die überstehende Flüssigkeit wird gelb. Vom Hydrothionalkali wird die Tantalsäure mit weiſser Farbe gefällt, und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Es geschieht oft, wenn man die wasserhaltige Säure glüht, daſs sie zuweilen dieselbe Feuererscheinung hervorbringt, wie das Chromoxyd und die Zirkonerde. Durch Glühen wird sie auf dem nassen Wege völlig unauflöslich, und sie muſs, um ihre Auflöslichkeit wieder zu erhalten, mit kaustischem Kali oder mit saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen werden. Die Tantalsäure wird vor dem Löthrohr in Borax und Phosphorsalz zum klaren Glase aufgelöst, welches, wenn man es gelinde erhitzt, unklar wird. Setzt man mehr von der Säure zu, so wird das Glas beim Erkalten emaillweiſs. Die Tantalsäure kann, durch Behandlung mit einem Alkali, vor dem Löthrohr nicht reducirt werden.

Die Zusammensetzung der Tantalsäure ist nicht mit aller Genauigkeit bestimmt. In den Reductions-Versuchen, die ich in Gesellschaft der Herren Gahn und Eggertz anstellte, gaben 100 Theile wasserfreie Säure 94,8 pC. Metall. Aber als wir darauf dieses Metall oxydirten, erhielten wir ein graues Oxyd, das nicht mehr als 98,5 bis 99 wog, welches jedoch eher von einer unvollkommnen Verbrennung herzurühren schien, als von einem Kohlengehalt, welcher während der Oxydation entwichen, und dem aufgenommenen Sauerstoff nicht völlig gleich war. Die Sättigungscapacität der Tantalsäure scheint ihrem Sauerstoff-

gehalt gleich zu sein, d. i. 5,2. Die tantalsauren Salze sind bisher wenig untersucht. Tantalsaures Kali erhält man, wenn die Tantalsäure mit basischem kohlensauren Kali geschmolzen, die Masse darauf zum Pulver gerieben und in Wasser aufgelöst wird. Dabei nimmt dieses das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali auf, in dessen Auflösung das tantalsaure Kali beinahe unauflöslich ist. Das Unaufgelöste wird einige Mal mit ein wenig kaltem Wasser abgespühlt, wonach es in kochendheißsem Wasser aufgelöst wird. Dampft man die Auflösung in einem Destillationsapparat ab, so erhält man eine Salzmasse, aber keine Krystalle. Das Salz löst sich wieder in Wasser auf; es hat einen schwachen, etwas metallischen, unangenehmen Geschmack. Seine Auflösung wird von allen Säuren, sogar von der Kohlensäure, niedergeschlagen. Tantalsaures Natron erhält man auf gleiche Weise wie das Kalisalz. Es läſst sich schwerer in Wasser auflösen und schlägt sich aus der kochendheiſsen Auflösung gröſstentheils wieder als ein weiſses Pulver nieder. Tantalsaures Ammoniak wird erhalten, wenn wasserhaltige Tantalsäure mit kaustischem Ammoniak übergossen wird. Die Verbindung ist unauflöslich, reagirt nicht mehr auf Lackmuspapier und giebt beim Glühen Ammoniak und Wasser. Das Ammoniak verfliegt, wenn man das Salz länger an der Luft liegen läſst. In kohlensaurem Ammoniak ist die Tantalsäure in geringem Grade auflöslich. Tantalsaurer Baryt, Strontian- und Kalkerde, sind alle unauflöslich. Die letztere kommt in geringer Quantität als Bestandtheil des Tantalits und des Yttrotantals vor. Tantalsaure Yttererde ist unauflöslich. Die basische Verbindung macht ein eigenes Mineral, Yttrotantal genannt, aus, worin die Erde zweimal so viel Sauerstoff als die Tantalsäure enthält.

Die Darstellung des Schwefeltantals ist sehr schwer; die Säure wird im Glühen weder vom Schwefelwasserstoff, noch vom Zinnober zersetzt. Sie wird auch nicht durch Schwefelalkali, weder auf dem nassen noch auf dem trockenen Wege, zersetzt; aber wenn Tantalsäure in éiner

porzellanen Röhre bis zur Weiſsglühhitze erhitzt und Dämpfe von Schwefelkohlenstoff darüber geleitet werden, so erhält man, nach Rose's Versuchen, Schwefeltantal. Es ist eine dunkelgraue, ungeschmolzene Masse, welche, gepreſst oder gerieben, einen grauen, sehr starken metallischen Glanz annimmt. In offener Luft erhitzt, entzündet es sich und verglimmt unter Entwickelung von schweflichter Säure. Es wird nicht von kaustischem Alkali zerlegt.

Das Tantal hat man weder mit dem Kohlenstoff, noch mit dem Phosphor verbinden können; mit anderen Metallen kann es zusammengeschmolzen werden. Man hat es mit Eisen, Zinn, Wolfram und Mangan versucht. Wird die Legirung mit einer Säure behandelt, so löst sich das zugesetzte Metall auf und das Tantal bleibt, als ein schwarzes oder dunkelgraues Pulver, unaufgelöst zurück. Tantaleisen kommt in der Natur vor, und macht eine eigene Art Tantalit aus, welche in Finland vorkommt und sich dadurch auszeichnet, daſs es ein gröſseres specifisches Gewicht hat, und daſs sein Pulver hell zimmetbraun ist.

9. Silicium.

Das Radikal der Kieselerde, welches diesen Namen erhalten hat, ist noch nicht isolirt dargestellt worden. Davy fand, daſs diese Erde nicht durch die elektrische Säule zerlegt werden kann, aber es gelang mir, wenn ich Kieselerde mit Eisenfeilspähnen und ein wenig Kohlenpulver zusammenschmolz, eine Metalllegirung von Silicium mit Eisen zu erhalten, die mit Entwickelung von Wasserstoffgas in Salzsäure aufgelöst wurde und ein Skelett von Kieselerde, welches die Form der angewandten Legirung hatte, zurückließs. Bei einem vorzüglich gelungenen Versuche erhielt ich ein geschmeidiges Metall, welches sich, ohne zu zerspringen, in dünne Blättchen ausschmieden lieſs, und welches, bei seiner Auflösung in Säuren, bis zu 19 pC. vom Gewicht des Metalls Kiesel-

erde gab. Es hatte ganz die Form des Eisens. Bei diesen Versuchen hängt es sehr davon ab, nicht einen Ueberschufs von Kohle anzuwenden, weil diese sich sonst mit dem Eisen verbindet und die Verwandtschaft desselben zum Silicium vermindert. Es geschieht bisweilen, wenn das Siliciumeisen sehr kohlenhaltig und ungeschmeidig gewesen ist, dafs die sehr weifse Kieselerde, die nach der Extraction des Eisens mit Salzsäure zurückbleibt, vom Magnet angezogen wird, obgleich es im Inneren seiner Masse keinen sichtbaren, unzersetzten Theil der Legirung enthält. Diese sehr auffallende Erscheinung hängt jedoch von einem Hinterhalt von Eisen ab, welcher durch die ganze Masse der Kieselerde überall gleich vertheilt ist, welches man auch schon daraus sieht, dafs diese Kieselerde durch Glühen roth wird; ich weifs jedoch nicht, in welchem Zustande das Eisen sich darin befindet. Silicium läfst sich auf die nämliche Art mit Mangan, Kupfer, Silber und wahrscheinlich mit einem grofsen Theil anderer Metalle verbinden.

Davy hat versucht, in einer Röhre von Platina in der Weifsglühhitze Kalium über Kieselerde zu leiten, und erhielt eine Gemenge von Kali mit einem dunkelfarbigen Stoff, der kein metallisches Ansehen hatte, und der durch Wasser nicht vom Kali befreit werden konnte, weil er, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in Kieselerde verwandelt wurde. Er schien in einem gewissen Grade in der Lauge auflöslich zu sein, und diese nahm davon eine vorübergehende Olivenfarbe an. Aus dem wenig metallischen Ansehen dieses Stoffes schlofs Davy, dafs er neben Boron, als eine nicht metallische Substanz, gestellt werden müfste. Da die Unterscheidung zwischen Metallen und nicht metallischen Stoffen, in späteren Zeiten gleichgültig geworden ist, und da z. B. Molybdän, Tantal u. m. a. auch nicht in reducirtem Zustande gerade den Glanz, der die Metalle auszeichnet, besitzen, so scheint es besser zu sein, Silicium den Platz neben diesen zu geben, deren Oxyde so vieles mit der Kieselerde gemein haben. Es ist überdies ziemlich wahrscheinlich, dafs der von Davy

erhaltene Stoff auch nicht reines Silicium, sondern Siliciumkalium war.

Wir kennen bisher bloſs ein einziges Oxyd des Siliciums, nämlich die Kieselerde, die ich bereits im vorigen Theil beschrieben habe. Diese Oxydationsstufe besitzt die ausgezeichnetsten Eigenschaften einer Säure, und alle Eigenschaften dagegen, welche eine Basis charakterisiren, fehlen ihr so gänzlich, daſs man ihr schon lange den Namen einer Säure, statt den einer Erde, hätte geben sollen. Sie besteht aus 49,7 Theilen Silicium und 50,3 Theilen Sauerstoff. Die directen Versuche, durch die Umänderung des Siliciumeisens in Kieselerde und Eisenoxyd, haben gezeigt, daſs die Erde ungefähr die Hälfte ihres Gewichts Sauerstoff enthält; aber die genauere, oben angeführte Zahl, ist aus der, durch sie gesättigten Quantität Base hergeleitet. Die Kieselerde giebt Verbindungen, worin der Sauerstoff der Basis entweder ihrem Sauerstoffgehalt gleich kommt, oder $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{6}$ davon ausmacht. Die Verbindungen, worin der Sauerstoffgehalt der Basis $\frac{1}{3}$, d. i. 16,766 ausmacht, dürften als neutral angenommen werden.

10. Titan.

Dieses Metall kommt im Urgebirge vor, und die Oxyde desselben machen mehrere Arten von Mineralien aus, nämlich Rutil, Anatas, Menachanit, Nigrin, Iserin u. s. w. Man trifft es in mehreren Europäischen Ländern, auch in Schweden, z. B. bei Käringbricka in Westmanland, an, wo das Titanoxyd beinahe rein, zufälligerweise von Chromoxyd verunreinigt, vorkommt.

Das Titan wurde im Jahre 1791 von einem englischen Geistlichen, W. Gregor, entdeckt, als er einen schwarzen, dem Schieſspulver ähnlichen Sand von Menachan untersuchte. Er nannte das Fossil Menachanit, und den neugefundenen Körper Menachin. Als Klaproth im Jahr 1794 den rothen Titanschörl (Rutil) untersuchte, fand er, daſs dieser aus einem unbekannten Me-

talloxyd bestand, dessen Radikal er den Namen *Titanium* gab. Bei der genaueren Untersuchung von Gregors Arbeit, fand man nachher, daſs Klaproth's neues Metall ganz dasselbe wie Menachin war.

Man erhält Titan im reducirten Zustande, wenn Titansäure, mit $\frac{1}{6}$ Kohlenpulver gemischt, in einen Tiegel eingelegt, und mit gestoſsenem Glase bedeckt wird, der Tiegel wird dann, auf die gewöhnliche Art verkittet, der gröſsten Hitze, die man nur hervorbringen kann, ausgesetzt. Das reducirte Titan ist im höchsten Grade schwer zum Schmelzen zu bringen; man erhält es meistens in einer glänzenden, kupferrothen, krystallinischen Masse. Das gewonnene Titan ist auſserordentlich hart, ritzt Glas und Stahl, sogar Agat, ist in allen Säuren unauflöslich, und läſst sich nur vermittelst des Salpeters im Feuer oxydiren, wobei keine Detonation erfolgt, sondern es geschieht langsam, und das Stickstoffoxydgas entbindet sich mit Aufbrausen aus der geschmolzenen Masse.

Unsere Kenntnisse von diesem Körper sind durch einen Zufall sehr bereichert worden. Man fand im Laufe des Jahres 1822 bei dem Eisenwerke zu Merthyr Tydwill, in England, in der Eisenschlacke kleine rothe, glänzende, cubische Krystalle, die man für Schwefeleisen hielt, von welchen aber Wollaston entdeckte, daſs sie reines metallisches Titan sind. Diese Krystalle saſsen in einem geschmolzenen Eisenoxydulsilicat, aus dessen Höhlen sie hervorragten. Sie waren ganz klein und bildeten regelmäſsige Cuben, von denen die gröſsten nur $\frac{1}{40}$ C. Zoll groſs waren. Einige zeigten Lücken, wie von ausgefallenen cubischen Stücken, wie man dieses oft beim Kochsalz bemerkt. Sie ritzten Agat ganz deutlich. Vor dem Löthrohr waren sie völlig unschmelzbar, und verloren nur etwas von ihrem Glanze, welcher vom Borax wiederhergestellt wurde, indem das oxydirte sich darin auflöste. Weder Borax, noch kohlensaure Alkalien greifen die Krystalle an.

Die Verbindungen des Titans mit Sauerstoff sind neulich von Heinr. Rose näher untersucht worden. Er

hat gezeigt, daſs seine höhere Oxydationsstufe, weit entfernt eine Salzbase zu sein, wie man es vorher angenommen hatte, alle Eigenschaften einer Säure besitzt, und deswegen auch mit dem gröſsten Recht den Namen Titansäure verdient. Das Titan scheint auch eine niedrigere Oxydationsstufe zu haben, die mit dem Oxyd von Molybdän und Wolfram sehr viele Analogie hat, aber die noch nicht mit so vieler Sicherheit, wie die Säure, bekannt ist.

a) Das Titanoxyd wird erhalten, wenn Titansäure, ohne vorher mit Kohlenpulver gemischt zu werden, in einen Kohlentiegel, der mit einer kleinen Höhlung zu seiner Aufnahme versehen ist, eingelegt und der Reductionshitze ausgesetzt wird. Man erhält dann einen Klumpen, der auswendig mit einer glänzenden, krystallinischen, kupferrothen Rinde versehen ist; dieses ist Titanmetall, aber der gröſsere, innere Theil ist schwarz, und giebt, wenn er hart gedrückt wird, einen eisengrauen, etwas glänzenden Strich. Er ist in allen Säuren unauflöslich. Wenn man das mit metallischem Titan bekleidete Oxyd in Salpetersäure erhitzt, so scheint es, als löste sich das Titanmetall auf. Denn schon ehe die Säure zu kochen anfängt, entstehet auf der Oberfläche des Titans eine starke Gasentbindung, der bei der Auflösung so auffallend ähnlich, daſs ich lange glaubte, es löste sich auf. Nach langem Kochen wird es aber nicht verändert, das Metall bleibt unangegriffen da, und die Säure hat nichts aufgelöst. Die Ursache davon ist, daſs das Metall eine unendliche Menge von kleinen Krystallen darstellt, von deren Spitzen die Dämpfe der Säure sich weit leichter entbinden, als von der glatten Oberfläche des Glases, oder von der erdigen Bruchfläche des Oxyds. Dieser schwarze Körper wird nur sehr schwer oxydirt, wenn man ihn in offener Luft lange rothglühen läſst, und kann in glühendem Salpeter kaum oxydirt werden. Wenn man ihn vor dem Löthrohr in Phosphorsalz behandelt, wird er ohne Aufbrausen zum schwarzen, dunkelrothen oder hyazinthfarbigen Glase aufgelöst, ohne daſs einige Zeichen zur Reduction der Phosphorsäure

sich

sich zeigen. Da man dieselbe Farbe des Glases erhält, wenn die Titansäure in Phosphorsalz aufgelöst, und die geschmolzene Kugel in der reducirenden Löthrohrflamme gehalten wird, so hat man Ursache, diese schwarze Masse für Titanoxyd anzusehen, welches dadurch auf dem trockenen Wege bereitet ist, daſs das Oxyd nur an seiner äuſseren Oberfläche mit der Kohle in Berührung kam, und also nur da völlig reducirt werden konnte. Man erhält es auf dem nassen Wege, wenn man in eine Auflösung von Titansäure in Salzsäure ein Stück Zink, Eisen oder Zinn legt. Die Flüssigkeit nimmt nach einer Weile eine klare Purpurfarbe an, und endlich wird die ganze Quantität des Titans vom Zink mit dunkeler Purpurfarbe niedergeschlagen. Es wird jedoch in diesem Zustande so leicht verändert, daſs es nicht auf einem Filtrum gewaschen werden kann, und daſs es sogar, in derselben Flüssigkeit gelassen, woraus es gefällt wurde, nach dem Niederschlagen allmählig sich oxydirt und wieder weiſs wird, obgleich die Luft keinen Zutritt hat. Es entwickeln sich dabei Luftblasen, die Wasserstoffgas zu sein scheinen.

Ein in länglichen Octaëdern krystallisirtes Titanoxyd kommt unter dem Namen Anatas, auch nach seinem ersten Fundorte Oisanit genannt, im Mineralreich vor, dessen Krystallform von derjenigen des Rutils so abweichend ist, daſs man sie als zwei verschiedene Körper angesehen hat. Dieser Anatas hat denselben grauen Metallglanz, als das auf dem trockenen Wege bereitete Titanoxyd, und wenn man es durchsichtig erhält, leuchtet es oft mit einer dunkelen Purpurfarbe, eben so wie das auf dem nassen Wege bereitete Oxyd. Doch habe ich es auch im Durchsehen gelblich gesehen. Es wäre möglich, daſs es reines natives Titanoxyd ist. Unglücklicherweise ist es eine so groſse mineralogische Seltenheit, daſs man, wenigstens jetzt noch, nicht hoffen kann, eine für eine nähere Untersuchung hinreichende Quantität davon zu erhalten.

b) Die Titansäure wird, nach Rose's Vorschrift, auf folgende Weise aus dem Rutil erhalten: Der Rutil

wird zum feinsten Pulver gerieben, geschlämmt, und mit 3 Theilen basischen, kohlensauren Kali's gemischt, womit er in einem Platinatiegel geschmolzen wird. Man laugt die geschmolzene Masse mit Wasser aus, welches das überflüssige Alkali aufnimmt, und saures titansaures Kali ungelöst zurückläſst. Sobald beim Waschen die abfiltrirte Flüssigkeit etwas trübe durchs Filtrum zu gehen anfängt, wird es abgenommen und in concentrirter Salzsäure aufgelöst. Die Auflösung wird mit Wasser verdünnt und darauf gekocht, wobei der gröſste Theil der Titansäure gefällt wird, während Eisen- und Manganoxydul in der Auflösung zurückbleiben. Man kann die, noch von diesen zurückgehaltene Titansäure erhalten, wenn die überflüssige Salzsäure durch Abdampfen abgeschieden wird. Die niedergeschlagene Titansäure wird mit Wasser gewaschen, und wenn sie wie Milch durchs Filtrum zu gehen anfängt, wird das Waschwasser mit Salzsäure versetzt. Die auf diese Art erhaltene Titansäure enthält jedoch noch Eisen- und Manganoxydul, die entweder durch wiederholtes Kochen mit Salzsäure, oder am besten dadurch, daſs die Titansäure mit Hydrothionammoniak digerirt wird, weggenommen werden. Das Hydrothionammoniak nimmt aus der Titansäure Zinnoxyd auf, womit diese oft verunreinigt ist, und reducirt das Eisen- und Manganoxydul zu Schwefelmetallen, die dann von der Salzsäure leicht aufgelöst werden; die Titansäure wird dann mit salzsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen. Sie hat dann eine weiſse Farbe, und bleibt weiſs nach dem Glühen, obgleich sie, so lange sie heiſs ist, citronengelb erscheint. Laugier schrieb vor, aus der Auflösung des mit Alkali geschmolzenen Rutils in Salzsäure, die Titansäure mit Kleesäure oder kleesaurem Ammoniak niederzuschlagen; aber sie enthält, auf diese Weise dargestellt, immer etwas Eisen, und erhält nach dem Glühen und Erkalten eine gelbliche Farbe.

Man kann die Verbindung der Titansäure mit den Säuren nicht als Salze ansehen. Sie haben viel Aehnlichkeit mit denen, welche die Wolframsäure mit den Säuren giebt. Sie röthen das Lackmuspapier sehr stark.

Rose hat gezeigt, daſs die Titansäure den überwiegenden Bestandtheil darin ausmacht, und daſs ihr Sauerstoff wenigstens 4 mal, und oft ein noch gröſseres Multipel von dem Sauerstoff der stärkeren Säure ausmacht. Die Titansäure verliert durchs Glühen ihre Verwandtschaft zu den Säuren gänzlich, und sie ist dann, wie mehrere andere metallische Säuren, auf dem nassen Wege in Säuren vollkommen unauflöslich. Sie muſs, um wieder aufgelöst werden zu können, mit Alkali geschmolzen und dann mit Salzsäure behandelt werden, wie oben angeführt worden. Schwefelsäure schlägt aus der gesättigten Auflösung des sauren titansauren Kali's in Salzsäure eine Verbindung nieder, die, nach Rose, aus 76,83 Theilen Titansäure, 7,78 Theilen Schwefelsäure und 15,39 Theilen Wasser besteht. Das Wasser enthält 3, und die Titansäure 6 mal so viel Sauerstoff als die Schwefelsäure. Man erhält die Verbindung von Salzsäure und Titansäure nicht krystallisirt, sondern sie wird im Abdampfen zersetzt; was man als Krystalle davon angesehen hat, ist nur salzsaures Kali gewesen. Aus der Auflösung des sauren titansauren Kali's in Salzsäure schlagen Phosphorsäure und Arseniksäure weiſse, gelatinöse Verbindungen mit der Titansäure nieder. Essigsäure und Bernsteinsäure fällen im Gegentheil nichts. Kleesäure und ihre Salze geben einen weiſsen Niederschlag, der nach Rose aus 74,42 Th. Titansäure, 10,25 Th. Kleesäure, und 15,33 Th. Wasser besteht. Das Wasser enthält darin 2, und die Titansäure 4 mal so viel Sauerstoff als die Kleesäure. Weinsteinsäure schlägt die Auflösung des sauren titansauren Kali's in Salzsäure weiſs nieder. Der Niederschlag ist im Aeuſsern dem ähnlich, der durch Oxalsäure hervorgebracht wird; in verschlossenen Gefäſsen geglüht, wird er schwarz und metallischglänzend. Eine Infusion von Galläpfeln giebt einen bedeutenden, rothgelben Niederschlag, und wenn die Auflösung concentrirt war, erstarrt er wie Blut. Mit Blutlaugensalz soll die Auflösung der reinen Titansäure einen braunen, und die eisenhaltige einen bräunlichgrünen Niederschlag geben. Man behauptet, daſs Molybdänsäure und

Wolframsäure saures titansaures Kali auflösen soll, und zwar die erstere mit grüner, und die letztere mit blauer Farbe; dieses scheint jedoch eine nähere Untersuchung zu bedürfen.

Wenn es Titansalze gäbe, so gehören sie nur den Verbindungen des Oxyds mit Säuren. Hiervon weiſs man doch nicht mehr, als daſs die Auflösung in Salzsäure durch Zink eine Purpurfarbe erhält, aber daſs sich, auch in verschlossenen Gefäſsen, mit der Zeit ein weiſser Niederschlag absetzt.

Die Verwandtschaft der Titansäure zu den Salzbasen, ist hingegen weit ausgezeichneter, als ihre Verwandtschaft zu den Säuren. Mit den Salzbasen giebt sie in Wasser unauflösliche Verbindungen. Schmilzt man Titansäure mit kohlensaurem Kali oder Natron, so wird die Kohlensäure ausgejagt, und man erhält eine leichtflüssigere Masse, als das kohlensaure Alkali allein. Geschieht der Versuch im Kleinen, z. B. auf Kohle vor dem Löthrohr, so erhält man eine geschmolzene Perle, die im Durchsehen mit gelblicher Farbe leuchtet, und die im Gestehen perlengrau und facettirt wird. Hat man richtige Proportionen getroffen, wozu nur einige Uebung gehört, so hat die geschmolzene Perle die Eigenschaft, sobald sie zum Moment des Gestehens abgekühlt wird, welches grade eintrifft, wenn das Glühen endigt, unter dem Gestehen auf einige Secunden zum völligen Rothglühen erhitzt zu werden, welches durch das Freiwerden der gebundenen Wärme, die sie flüssig machte, herrührt. Wird der Versuch hingegen in einem Tiegel und mit überschüssigem Alkali gemacht, so besteht die geschmolzene Masse nach der Abkühlung, Rose's Versuchen zufolge, aus zwei Lagen, wovon die obere weiſs und kohlensaures Alkali ist, die untere dagegen eine schwachgelbliche Farbe hat, stark krystallinisch und von der oberen abgesondert ist, und aus titansaurem Alkali besteht. Dieses wird vom Wasser zerlegt, welches sich eines Theils der Base bemächtigt und ein saures Salz unaufgelöst zurückläſst, ohne bemerkenswerthe Spuren von der Titansäure aufzulösen. Säuren lö-

sen das saure Salz auf, wie ich schon vorher angeführt habe. Werden die sauren titansauren Alkalien ausgewaschen, so läuft die abfiltrirte Flüssigkeit klar durchs Filtrum, so lange sie noch alkalisch ist. Ist hingegen das Alkali völlig ausgeführt, so geht das Wasser etwas trübe durchs Filtrum.

Die Titansäure hingegen, die durchs Kochen der Auflösung des titansauren Kali's in Salzsäure erhalten worden, geht beim Aussüfsen sehr leicht durchs Filtrum. Es giebt wohl keinen Körper, der die Eigenschaft hat, so die Poren des dicksten Papiers zu durchdringen, wie die Titansäure. Enthält hingegen das Ausführungswasser eine Säure, ein Alkali, oder ein Salz, so kann man so ziemlich das Milchichtwerden des Ausführungswassers verhindern, vorzüglich wenn man es heifs anwendet.

Das Fossil, welches den Namen Rutil oder Titanschörl erhalten hat, ist native Titansäure mit einer geringen Quantität titansauren Manganoxydul und Eisenoxydul verbunden; und in den titanhaltigen Eisenerzen scheint Titan als titansaures Eisenoxydul enthalten zu sein.

Man hat von Zeit zu Zeit, bei Mineralanalysen, die Titansäure mit der Zirkonerde verwechselt, mit welcher sie viel Gemeinschaftliches hat; sie unterscheidet sich jedoch von ihr durch die Unauflöslichkeit auf dem nassen Wege in kohlensaurem Alkali, und durch ihre Eigenschaft, durch Borax und Phosphorsalz in der äufseren Flamme ein gelbes oder farbenloses Glas zu geben, welches in gutem Reductionsfeuer eine tiefe Purpurfarbe erhält, oder, nach ungleicher Quantität von sich bildendem Oxyd, dunkel schwarzbraun oder ganz schwarz wird. Wenn ein Theil der noch unreducirten Säure mit dem Oxyd im Glase gemengt ist, erhält zuweilen die Glasperle eine mehr oder weniger hell emaillblaue Farbe.

Die Zusammensetzung der Titansäure ist sehr schwer auszumitteln gewesen, und sie war lange unbekannt; aber sie ist neulich von Rose bestimmt worden. Er fand nämlich, dafs sie 33,93 pC. Sauerstoff enthält, und dafs ihre Sättigungscapacität die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts oder

16,975 ausmacht. Sie scheint indessen, so wie die Kieselerde, in mehreren Verhältnissen mit den Basen verbunden werden zu können, wo die Verschiedenheit zwischen den sauren, neutralen und basischen Salzen, wegen der schwachen Verwandtschaft der Säure zu den Basen, wenig merkbar ist.

Die titansauren Salze sind bisher nicht studirt, ich kann also hier nichts Specielles von ihnen anführen; aber es kommt, unter dem Namen Sphèn, ein Doppelsalz von titansaurer Kalkerde und kieselsaurer Kalkerde im Mineralreich vor, welches gewöhnlich durch seine schönen Krystalle ausgezeichnet ist.

Schwefeltitan wurde von Rose entdeckt, welcher diese Verbindung erhielt, als er, in einer weiſsglühenden Röhre von Porzellan, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über Titansäure leitete. Die Schwefelung geschieht sehr langsam, ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden, und erfordert eine starke und anhaltende Hitze. Man erhält das Schwefelmetall in grünen dichten Klumpen, die vom geringsten Reiben einen dunkelgelben, metallischglänzenden Strich annehmen, und welche, durch die feine Vertheilung der Substanz, sich, so wie Pulver von Talkerde, über die Haut zum metallglänzenden Ueberzuge einreiben lassen. In der Luft erhitzt, läſst es sich sehr leicht rösten und bildet Titansäure. In Säuren wird es nur langsam aufgelöst; Salzsäure entwickelt Schwefelwasserstoffgas; Königswasser oxydirt den Schwefel und hinterläſst den gröſsten Theil der Titansäure, wenn das Königswasser mit dem Schwefelmetall gekocht wird. In der Kälte erhält man einen groſsen Theil der Säure aufgelöst. Es wird von kaustischem Kali zersetzt; es bildet sich saures titansaures Kali, das unaufgelöst bleibt, wogegen basisches Hydrothionkali in der Flüssigkeit enthalten ist. Sie wird nicht von Hydrothionkali aufgenommen; und Schwefeltitan kann weder auf dem nassen Wege durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas gebildet werden, noch auf dem trockenen Wege durch Schmelzen mit Schwefel und Alkali, obgleich man das letztere angegeben hat. Die Auf-

lösung des letzteren in Wasser erhält zwar eine grünliche Farbe und enthält Eisen, wenn das Oxyd eine Beimischung davon enthielt; aber Säuren schlagen keinen Titan daraus nieder. Schwefeltitan ist, seiner Zusammensetzung nach, der Titansäure proportional, und es enthält, nach Rose, 50,69 Theile Schwefel.

Phosphortitan erhält man, nach Chenevix, wenn phosphorsaures Titan mit Kohlenpulver in einem Tiegel bei strenger Hitze geschmolzen wird. Die Verbindung ist metallisch, weiſs, spröde und körnig im Bruch.

Das Titan verbindet sich nur mit wenigen Metallen. Die Legirungen sind noch nicht untersucht.

Man bedient sich der Titansäure, um dem Porzellan an der Oberfläche eine gelbe oder braune Farbe zu geben.

11. Osmium.

Dieses Metall wurde 1803 von Tennant entdeckt. Es kommt im Platinasand vor, theils als ein Bestandtheil der Platinakörner, theils in einigen kleinen Körnern, die sich dem Ansehen nach von diesen wenig unterscheiden, aber die Wollaston an ihren gröſserem Glanz, ihrer völligen Ungeschmeidigkeit und gröſserem eigenthümlichen Gewicht, welches bis zu 19,5 geht, da dasjenige der Platinakörner selten über 17,7 reicht, entdeckt hat. Diese Körner bestehen aus einer Verbindung von Iridium mit Osmium. Durch zwei Methoden kann man das Osmium daraus erhalten: *a)* Man mischt entweder die erwähnten Körner, oder den in Königswasser unauflöslichen Theil des Platinaerzes mit Salpeter, und destillirt das Gemenge in einer gläsernen Retorte. Wenn die Retorte anfängt zu glühen, destillirt Osmiumoxyd als eine öhlähnliche Flüssigkeit über, die, erkaltet, fest wird, halb durchsichtig und farbenlos ist, und einen starken, unangenehmen Geruch hat, welcher zum Namen des Metalls, von 'Οςμὴ, Geruch, die Veranlassung gegeben. Das erhaltene Oxyd wird in Wasser aufgelöst, mit ein wenig Salzsäure versetzt und

daraus mit Quecksilber niedergeschlagen. Das erhaltene Quecksilberamalgama wird durch dünnes Leder gepreſst, und der Rückstand in einer kleinen gläsernen Retorte abdestillirt. *b)* Nachdem man das osmiumhaltige Iridium mit kaustischem Kali geglüht hat, übergieſst man die Masse zur Auflösung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Auflösung wird filtrirt und in einer Retorte mit Vorlage, welche eiskalt gehalten werden muſs, fast ganz, bis die Masse trocken wird, abdestillirt. Das Osmiumoxyd destillirt mit dem Wasser über, und man erhält eine farbenlose Flüssigkeit von unangenehmen Geruch, woraus das Metall mit Quecksilber gefällt werden kann. Laugier hat ohnedies gezeigt, daſs, wenn man bei der Auflösung von Platinasand in Königswasser, das was übergegangen ist, in einem Destillationsgefäſse aufsammelt und das erhaltene Destillat mit Kalkmilch sättigt, man durch eine neue Destillation eine nicht unbedeutende Menge Osmiumoxyd erhalten kann.

Das Osmium bildet, in metallischer Form, eine dunkelgraue oder bläuliche, pulverförmige Masse, die beim Ausschluſs der Luft die strengste Hitze aushält, ohne zu schmelzen oder verflüchtigt zu werden. Das specifische Gewicht dieses Metalls ist noch nicht bestimmt.

Ob das Osmium mehr als ein Oxyd hat, ist unbekannt. Wenn die destillirte Flüssigkeit, die Osmiumoxyd enthält, mit Salzsäure versetzt wird, und man Zink zusetzt, so wird die Flüssigkeit zuerst blau, ganz so wie es mit Molybdän, Wolfram und Titan geschieht; darauf wird das Osmium ausgefällt, und die Flüssigkeit verliert sowohl den Geruch als die Farbe. Man würde daraus auf eine niedrigere Oxydationsstufe, die eine blaue Farbe hat, schlieſsen können. Das schwarze Pulver, welches mit Zink niedergezchlagen wird, ist nach Vauquelin's Versuchen nicht reines Metall. Destillirt man es, so erhält man zuerst Osmiumoxyd, und darauf ein blaues Sublimat, welches in zurückprallendem Lichte grün leuchtet, und endlich bleibt $\frac{1}{5}$ vom Gewicht des Niederschlages in der Retorte zurück. Es ist nun ein schwarzes Pulver, welches

mit dem Polierstahl einen kupferrothen Strich giebt, wie Guatimala Indigo, und welches von einer höheren Temperatur beim Ausschliefsen der Luft nicht mehr verändert wird, und Osmium zu sein scheint. Was das blaue Sublimat sei, hat man noch nicht untersucht.

Osmium, welches einer höheren Temperatur ausgesetzt gewesen ist, wird nicht mehr aufgelöst, weder von der Salpetersäure, noch vom Königswasser; aber das so eben gefällte Metall löst sich etwas darin auf, obgleich nur sehr langsam. Wenn Osmium dagegen, bei einer höheren Temperatur, der Luft ausgesetzt wird, so oxydirt es sich und verfliegt mit einem eigenthümlichen, sehr unangenehmen Geruch. Destillirt man es mit Salpeter, so wie ich es vorher angeführt habe, so erhält man das Oxyd in der Vorlage und im Halse der Retorte, die so kalt, wie es nur möglich ist, gehalten werden müssen. Es ist weifs, glänzend, krystallinisch, durchsichtig und sehr flüchtig, die Dämpfe des Oxyds reizen die Augen, die Nase und den Schlund sehr stark, und sind sehr erstickend. Es hat einen, der Verbindung des Salzsäuresuperoxyduls mit Schwefel nicht unähnlichen Geruch. Es wird leicht und in grofser Menge in Wasser aufgelöst; die Auflösung ist farbenlos und kann überdestillirt werden. Sie hat einen süfslichen, und wenn sie concentrirt war, einen ätzenden und brennenden Geschmack, und den Geruch des Oxyds, röthet nicht die Lackmustinctur, und macht, wenn sie concentrirt ist, einen schwarzen Fleck auf der Haut, der nicht abgewaschen werden kann. Von Galläpfeltinctur erhält es zuerst eine Purpurfarbe und färbt sich darauf blau, und es ist so sehr gegen dieses Reagens empfindlich, dafs eine Flüssigkeit, die so wenig Osmium enthält, dafs sie keinen Geruch hat, davon blau gefällt wird. Säuren zerstören nicht diese blaue Farbe. Mischt man die Auflösung von Osmiumoryd mit Alkohol, so wird es, wenigstens zu einem gewissen Grade, davon reducirt und in schwarzen Flocken niedergeschlagen. Aether bewirkt diese Veränderung noch früher. Alle Metalle, aufser Gold, Platina, Rhodium und Iridium, schlagen Osmium me-

tallisch aus dieser Auflösung nieder. Der Niederschlag kann nicht reines Osmiummetall sein, weil eine Säure zur Auflösung des neugebildeten Metalloxyds fehlt; sondern sie ist eine Verbindung vom Metalloxyd mit vielleicht einer niedrigeren Oxydationsstufe von Osmium, und wird deswegen von Salpetersäure aufgelöst, welches mit dem reinen Metall nicht geschieht. Wenn Osmium der Einwirkung von gasförmigem Salzsäuresuperoxydul ausgesetzt wird, so condensirt sich das Gas, und man erhält eine Flüssigkeit, die erst grün und dann gelbroth ist. In der Luft giebt diese Flüssigkeit einen dicken, weifsen und erstickenden Rauch. In verschlossenen Gefäfsen kann sie überdestillirt werden. Sie wird in Wasser leicht aufgelöst. Osmium verbindet sich dagegen nicht mit dem Jodsuperoxyd, welches davon unverändert abdestillirt wird.

Das Osmiumoxyd verbindet sich nicht mit Säuren. Die rauchende Flüssigkeit, die sie mit dem Salzsäuresuperoxydul giebt, ist eher als eine Doppelsäure zu betrachten, derjenigen, die man mit Phosphor, Selenium und Arsenik erhält, ähnlich. Dagegen verbindet sich dieses Oxyd mit Salzbasen, besonders mit den kaustischen, feuerfesten Alkalien, wodurch es seinen Geruch und seine Flüchtigkeit verliert, und selbst in der Glühhitze zurückgehalten wird. Osmiumsaures Alkali ist gelb von Farbe.

Ob das Osmium mit Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff oder Wasserstoff verbunden werden kann, ist unbekannt. Es verbindet sich mit den Metallen, obgleich die Verbindungen bisher nicht untersucht worden sind; man weifs, dafs ihre metallische Eigenschaften und Geschmeidigkeit nicht davon zerstört werden. Man hat es mit Kupfer und Gold zusammengeschmolzen, und hat geschmeidige Legirungen erhalten, die von Königswasser vollkommen aufgelöst werden. Ich habe angeführt, dafs es, wenn es mit Quecksilber gefällt wird, damit sich zu einem Amalgam verbindet.

12. Gold. (*Aurum.*)

Das Gold wird nur in kleinen Quantitäten angetrof-

fen; aber man hat es in den meisten Ländern gefunden, obgleich es eigentlich in den wärmeren Zonen der Erdkugel am häufigsten vorkommt. Es kommt immer gediegen vor, theils ziemlich rein, theils mit Schwefel- und Arsenikmetallen gemischt. Es begleitet oft Schwefeleisen, und nach Gahns Erfahrung giebt es kaum irgend einen Schwefelkies, welcher nicht Spuren von Gold zu erkennen giebt, wenn er mit gehöriger Genauigkeit darauf geprüft wird. In der gröſsten Menge, und mit der geringsten Mühe, erhält man das Gold im südlichen Amerika, wo man es gewöhnlich in gröſseren und kleineren Körnern antrifft, mit Gries, Sand und Erde gemengt, oder mit dem Sande in die Flüsse geführt. Die vornehmsten europäischen Goldgruben findet man in Ungarn; und es giebt auch in Schweden bei Edelfors eine Goldgrube, wo das Gold mit Schwefelkies vorkommt, aber wo der Goldgehalt so gering ist, daſs man es nicht ohne Verlust gewinnen kann. Auſserdem wird ein wenig Gold bei der Kupfergrube in Fahlun erhalten.

Man trennt das Gold durch Quecksilber aus seinen Erzen, nachdem die meisten fremden Stoffe durch Waschen und Schlämmen abgeschieden worden sind, preſst das Amalgam durch dünnes Leder, und destillirt das Quecksilber ab, wobei das Gold mit einem Antheil Silber, wovon es oft begleitet wird, zurückbleibt. Man prüft diese Erze folgendermaſsen auf Gold: Das Gold wird in Königswasser aufgelöst, die überschüssige Säure abgedampft, und die Solution mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gemischt, wodurch das Gold gefällt, und auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen und getrocknet wird. Goldhaltiges Schwefeleisen wird auf die Art geprüft, daſs das Schwefeleisen pulverisirt und in rauchender Salpetersäure aufgelöst wird, wobei Gold und Schwefel unaufgelöst zurückbleiben. Der Schwefel wird in einem Tiegel abgeraucht, und das Gold bleibt zurück. Leichter geschieht vielleicht diese Probe, wenn man das Schwefeleisen röstet, bis der Schwefel weggebrannt ist, und das Eisenoxyd in Salzsäure auflöst, wobei das Gold

mit einem Antheil Kieselerde zurückbleibt; es wird gewaschen, mit Borax gemischt, geschmolzen, das Metall abgeschieden und zuletzt gewogen.

Um aus solchem Golde, welches gewöhnlich im Handel vorkommt, ein völlig reines Gold zu erhalten, löst man das Gold in Königswasser auf, und schlägt die Auflösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul nieder, digerirt den gewaschenen Niederschlag mit Salzsäure, und schmilzt ihn darauf mit Salpeter und Borax zu einem Klumpen zusammen.

Die Farbe und die äuſseren Charaktere des Goldes sind allgemein bekannt. Es verändert seinen Glanz nicht in der Luft oder im Feuer. Es ist in seinem reinen Zustande beinahe eben so weich wie Blei, und ist von allen Metallen das geschmeidigste. Es wird hart, wenn man es zusammenschmiedet, und das legirte Gold erhält Risse, wenn es weiter geschmiedet wird. Es muſs daher von Zeit zu Zeit geglüht werden, um zur gehörigen Dünne ausgeschmiedet werden zu können. Die Dehnbarkeit des Goldes hat beinahe keine Gränze. Ein Gran Gold kann zu einem 500 Fuſs langen Drathe ausgezogen werden, und man schlägt das Gold zu Blättern aus, die nicht mehr als $\frac{1}{2000000}$ Zoll an Dicke haben. Seine Ausdehnung geht bei den Goldgalonen noch weiter. Man überzieht einen Silbercylinder mit $\frac{1}{48}$ seines Gewichts Gold, und dieser wird zum feinen Drath ausgezogen, wovon 3 Ellen 1 Gran wiegen, und worin das Gold $\frac{1}{16}$ vom Volumen des Draths ausmacht. Reaumur überzog 360 Th. Silber mit 1 Th. Gold, und zog dieses zu einem Drath aus, wovon 3 Ellen auf einem Gran gingen. Darauf wurde der Drath zur Breite von $\frac{1}{48}$ Zoll ausgewalzt, wodurch er zugleich um $\frac{1}{4}$ verlängert wurde. Das Vergröſserungsglas konnte jedoch nicht den geringsten Flecken von unbedecktem Silber entdecken. Das Goldhäutchen machte hier ein 12 Millionentheil eines Zolls aus. Mit diesem äuſsersten Grade von Dehnbarkeit, verbindet das Gold viele Cohaesionskraft, und nach von Sickingens Versuchen trug ein 2 Fuſs langer Golddrath, von einem Durchmesser von

$\frac{3}{10}$ Linien, beinahe $16\frac{1}{2}$ Pfund, ehe er zerrifs. Das Gold schmilzt schwerer als Silber und Kupfer, und fordert ungefähr +705 Thermometergrade, um in Flufs zu kommen. Es leuchtet dann mit einer meergrünen Farbe, die beim Erkalten wieder gelb wird. Es ist wenig flüchtig, und kann in unseren gewöhnlichen Oefen sehr lange in Flufs gehalten werden, ohne an Gewicht zu verlieren; aber wenn es im Focus eines starken Brennglases geschmolzen wird, so verdunstet es, und wenn man eine silberne Scheibe einige Zoll darüber hält, wird sie von den Dämpfen vergoldet. Läfst man eine gröfsere Masse Gold sich langsam abkühlen, so schiefst das zuerst erstarrte in kurzen 4seitigen Pyramiden an. Das Gold zieht sich beim Erkalten mehr als irgend ein anderes Metall zusammen, und würde also nicht zu gegossenen Arbeiten angewandt werden können. Das specifische Gewicht des Goldes liegt, je nachdem es zusammengedrückt worden ist, zwischen 19,4 und 19,65. Die Farbe des Goldes wird blasser, wenn es mit Borax geschmolzen wird; aber durch Schmelzung mit Salpeter oder Kochsalz erhält es wieder seine gelbe Farbe.

Das Gold hat von allen Metallen die schwächste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Für sich wird es bei keiner Temperatur in der Luft oxydirt, obgleich es in Verbindung mit anderen oxydirten Körpern oxydirt, und in diesem Zustande sogar verglast werden kann. Man hat erwähnt, dafs Gold durch eine sehr hohe Temperatur zum purpurfarbigen Oxyd verbrannt werde, z. B. durch elektrische Schläge, oder indem es dem brennenden Strahl von Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas ausgesetzt würde; dieses ist jedoch gröfstentheils blofs ein optischer Betrug, welcher daraus entstanden ist, dafs das Gold in einer sehr strengen Hitze verflüchtigt wird, und, wenn es sich wieder condensirt, sich in der feinsten mechanischen Vertheilung absetzt, worin es purpurfarbig aussieht. Der Beweis dafür liegt sowohl in der Unwahrscheinlichkeit der Oxydation, bei einer Temperatur, die das Goldoxyd reducirt, als darin, dafs man diesen Purpurstaub erhält, sowohl wenn

goldene Dräthe von elektrischen Schlägen im Wasserstoffgas verflüchtigt werden, als wenn das Gold aus einer sehr verdünnten Auflösung von solchen Stoffen niedergeschlagen wird, die es reduciren. Wenn bei dieser Gelegenheit eine Oxydation geschieht, so trifft sie erst beim Erkalten ein, wenn die vertheilte Masse in vielen Punkten mit der Luft in Berührung kommt.

Es ist jedoch nicht ganz unglaublich, dafs das Gold eine purpurfarbige Oxydationsstufe haben kann, obgleich es noch nicht bewiesen ist. Bisher kennen wir mit Sicherheit nur zwei Oxydationsstufen, das Oxydul und das Oxyd.

a) Das Oxydul erhält man, wenn man salzsaures Goldoxydul in der Kälte mit einer Lauge von kaustischem Kali übergiefst, wobei das Salz zersetzt und ein grünes Pulver abgeschieden wird, welches dieses Oxydul ist. Dieses wird zum Theil in der Lauge aufgelöst, aber es kann sich nicht lange darin erhalten, sondern es fängt bald an sich zu zersetzen, giebt metallisches Gold, welches das Glas überzieht, und welches im Durchsehen grün ist, eben so wie ein, auf die nämliche Weise gesehenes Goldblatt. Das Oxydul wird dabei in Metall und in Goldoxyd zersetzt. Es besteht aus 96,13 Theilen Gold und 3,87 Theilen Sauerstoff, und ist also, nach dem Quecksilberoxydul, die Salzbase, welche den geringsten Sauerstoffgehalt hat.

b) Das Oxyd kann auf verschiedene Art erhalten werden. Die beste ist, nach Pelletier, neutrales salzsaures Goldoxyd in Wasser aufzulösen, kaustische Talkerde in einem sehr geringen Ueberschufs zuzusetzen, und damit die Auflösung zu digeriren. Das Goldoxyd wird in Verbindung mit der Talkerde niedergeschlagen, und eine geringe Quantität davon bleibt als goldsaure Talkerde, mit Talkerde verbunden, in der Flüssigkeit zurück. Das niedergeschlagene Oxyd wird mit Wasser wohl gewaschen, so lange dieses durch Beimischung von Salzsäure eine gelbe Farbe erhält, wonach die Verbindung mit Salpetersäure digerirt wird, welche die Talkerde und eine Spur des Goldoxyds auszieht, aber den gröfsten Theil des Letzteren

unaufgelöst zurückläſst. Wenn man sich einer verdünnten Säure bedient, so erhält man ein helles, röthlichgelbes Oxyd, welches das Hydrat des Oxyds ist, und wenn die Säure concentrirt war, wird das Oxyd schwarz oder dunkelbraun und wasserfrei. Man kann statt der Talkerde auch Zinkoxyd anwenden. Will man salzsaures Goldoxyd mit einem Alkali niederschlagen, so muſs man weniger, als die Säure sättigt, hinzusetzen. Man erhält dabei nach einigen Stunden, oder, wenn das Gemenge warm gemacht wird, in kurzer Zeit, einen hellgelben Niederschlag, den man einige Zeit für basisches salzsaures Goldoxyd hielt, aber woraus das salzsaure Salz mit kochendheiſsem Wasser soll ausgewaschen werden können. Sind die Auflösungen concentrirt, und bedient man sich der Wärme, so erhält man das dunkele, wasserfreie Oxyd. Das mit einem Alkali gefällte Oxyd enthält Alkali, welches mit Salpetersäure ausgezogen werden muſs. Das Hydrat des Goldoxyds muſs ohne Beihülfe äuſserer Wärme getrocknet werden, und giebt dann eine kastanienbraune, im Bruche glasige Masse. Wird es bei $+100°$ getrocknet, so schrumpſt es schnell zusammen, verliert sein Wasser, wird schwarz und etwas reducirt. Im ersteren Fall ist es ohne Rückstand in Salzsäure auflöslich, im letzteren läſst es Gold unaufgelöst zurück. Wird das Goldoxyd lange aufbewahrt, selbst an einem dunkelen Orte, so überzieht es sich allmählig mit einem glänzenden Goldhäutchen, und dieses geschieht sehr bald, wenn man es im Sonnenlicht oder nur in gewöhnlichem Tageslicht stehen läſst. Bis zum angehenden Glühen erhitzt, wird es zersetzt, giebt Sauerstoffgas und läſst metallisches Gold zurück. Die chemische Natur des Goldoxyds ist lange dunkel geblieben, bis sie neulich durch eine sehr interessante Arbeit von J. Pelletier (dem Jüngeren) ausgemittelt wurde.

Er hat gezeigt, daſs das Goldoxyd sehr wenige Eigenschaften einer Salzbase hat, und daſs die Salzsäure die einzige Säure ist, womit es verbunden werden kann. Die Auflösung des Goldoxyds in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, weit entfernt der Verbindung einer Base

mit einer Säure ähnlich zu sein, gleicht vielmehr der Auflösung der Metallsäuren von diesen Säuren; es wird von Wasser aus dieser Auflösung wieder ausgefällt. Dagegen hat das Oxyd des Goldes in hohem Grade die Eigenschaft, sich mit den Alkalien zu eigenen, beinahe farbenlosen Salzen zu verbinden, woraus es nicht von Wasser abgeschieden, aber von allen Säuren, außer der Salzsäure, niedergeschlagen wird. Pelletier hat gezeigt, daſs die alkalische Goldauflösung, die man erhält, wenn ein Ueberschuſs von Alkali einer Auflösung von salzsaurem Goldoxyd zugesetzt wird, kein basisches Doppelsalz ist, sondern daſs die Verbindung auch ohne die Anwesenheit der Salzsäure erhalten werden kann. Er behandelte das wohlausgewaschene Goldoxyd, welches man erhält, wenn das Goldsalz mit überschüssiger Talkerde niedergeschlagen wird, mit kaustischem Kali, welches Goldoxyd auflöste, und eine farbenlose Verbindung gab, die während der Abdampfung eine Quantität Goldoxyd absetzte, die von Salzsäure eine gelbe Farbe erhielt, weil sich salzsaures Goldoxyd bildete, und aus der sich Goldoxydhydrat niederschlug, wenn Salpetersäure zugesetzt wurde. Pelletier fand weiter, daſs, wenn eine Auflösung von salzsaurem Kali oder Natron mit Goldoxyd gekocht wird, sie eine gelbe Farbe annimmt, die Eigenschaft erhält, alkalisch zu reagiren, und ein Gemenge von salzsaurem Alkali, salzsaurem Goldoxyd und goldsaurem Alkali enthält. Wenn man sie mit Wasser verdünnt, so daſs sie farbenlos wird, und wenn man Salzsäure zusetzt, so erhält sie wieder eine gelbe Farbe durch die Zersetzung des goldsauren Salzes. Die alkalischen Erden bringen ähnliche Erscheinungen wie die Alkalien hervor. Wenn eine Goldauflösung mit Baryt übersättigt wird, so erhält man einen Niederschlag, welcher saure, goldsaure Baryterde ist, und die farbenlose Flüssigkeit enthält mit salzsaurem Baryt zugleich goldsaure Baryterde. Dampft man diese ab, so wird die Erde in eine kohlensaure Verbindung verwandelt, und schlägt sich mit dem Goldoxyd als ein violettes Pulver nieder. Von diesen goldsauren Salzen kennt man jedoch

bis

bis jetzt wenig mehr, als daſs sie existiren. Die einzige dieser Verbindungen, die man etwas näher studirt hat, ist goldsaures Ammoniak, gewöhnlich unter dem Namen Knallgold, *aurum fulminans*, bekannt. Man erhält es, wenn salzsaures Goldoxyd mit überschüssigem, kaustischem Ammoniak gefällt und damit digerirt wird. Man nimmt es aufs Filtrum, und wäscht es mit siedendheiſsem Wasser so lange aus, bis das Durchgehende die Silberauflösung nicht mehr trübt; dann wird es auf Papier an einem warmen Orte, wo die Wärme den Siedpunkt des Wassers nicht erreichen kann, getrocknet. Es giebt zwei Arten von Knallgold. Die eine ist dunkelgelb, und wird gebildet, wenn die Goldauflösung mit einer geringeren Quantität Ammoniak gefällt wird; es ist eigentlich eine Verbindung vom Hydrat des Goldoxyds mit Ammoniak und einer Quantität Salzsäure; und es giebt, wenn es mit 10- bis 12mal so viel Kieselmehl gemischt und in einer gläsernen Retorte destillirt wird, flüssige Salzsäure und Stickstoffgas. Das Gold bleibt als Metall mit der Kieselerde zurück, die davon ein rothbraunes Ansehen erhält. Dieses Knallgold erfordert eine höhere Temperatur zum Detonniren, und der Knall ist nicht sehr stark. Das Knallgold hingegen, welches durch Kochen mit ammoniakhaltigem, oder am besten mit einem mit Kali gemengten Wasser völlig ausgewaschen worden ist, hat eine gelbbraune, zum Purpur sich hinziehende Farbe, und verpufft nach dem Trocknen mit der gröſsten Leichtigkeit, mit einem äuſserst starken Knall und einer schwachen Flamme. Es verpufft sowohl, wenn es etwas über den Kochpunkt des Wassers erhitzt wird, als durch einen starken Hammerschlag; und wenn die Quantität davon groſs ist, so schlägt es durch die Metallplatte, worauf es liegt. In einem so starken Gefäſse erhitzt, daſs dieses nicht zerschlagen werden kann, brennt es langsam, ohne Knall ab; dieses geschieht auch, wenn es mit irgend einem Pulver in groſser Menge gemischt und darauf erhitzt wird. Bei der Bereitung dieses Knallgoldes muſs man sehr vorsichtig sein, und man muſs nichts davon verwahren, wenn es nicht unter Wasser ge-

schieht, obgleich auch dieses nicht sicher ist. Seine Zusammensetzung ist nicht bestimmt. Wenn man es in verschlossenen Gefäſsen hatte verbrennen lassen, fand man ein wenig Ammoniak unter den Produkten, die aus Wasser und Stickstoffgas bestehen. Scheele zersetzte Knallgold, mit schwefelsaurem Kali vermischt, in einer Retorte, an deren Mündung er eine nasse Blase gebunden hatte. Er erhielt etwas Salmiak, ungefähr den dreiſsigsten Theil des Knallgoldes, Wasser, Ammoniak und Stickgas. Dieser Umstand zeigt, daſs das Knallgold eine gröſsere Quantität Ammoniak enthalten sollte, als zur Zersetzung des Goldoxyds nöthig ist; aber es ist zu vermuthen, daſs Scheele sich der zuerst angeführten Art von Knallgold bediente. Proust fand, daſs 100 Theile Knallgold, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, 73 Theile Gold geben. Es ist am wahrscheinlichsten, daſs das reine Knallgold so zusammengesetzt ist, daſs sich das Ammoniak und das Goldoxyd einander gerade zersetzen; und wenn es zugleich so viel Wasser enthält, daſs der Sauerstoff desselben dem des Goldoxyds gleich ist, so enthält es $74\frac{1}{2}$ pC. Gold. Und es ist auch wahrscheinlich, daſs die darin gefundene Salzsäure, welche bei der Zersetzung des Knallgoldes mit einem Hammerschlage den Geruch von oxydirter Salzsäure verbreitet, gänzlich von einer unvollständigen Aussüſsung herrührt. Das Gold kann aus dem Knallgolde wieder reducirt werden, wenn man es mit verdünnter Salzsäure digerirt, in die man nachher Eisen, Zink oder Quecksilber hineinlegt, die das Gold reduciren. Dasselbe geschieht auch, wenn kleine Quantitäten von Knallgold nach einander in geschmolzenen Schwefel eingetragen werden, oder wenn es mit einer groſsen Menge Borax gerieben, und darauf geschmolzen wird. Die Verwandtschaft des Goldoxyds zum Ammoniak ist so stark, daſs sie dieses Alkali allen Säuren entreiſst. Wird Goldoxyd z. B. mit schwefelsaurem Ammoniak digerirt, so bildet sich Knallgold, und die Flüssigkeit wird sauer.

Das Goldoxyd verbindet sich im Schmelzen mit verschiedenen Glasflüssen, die davon eine rubinrothe Farbe

annehmen. Hierzu bedient man sich besonders einer Verbindung von Zinnoxyd mit Gold in einem noch unbestimmten Verhältniſs, die Goldpurpur, *purpura mineralis* oder *purpura Cassii* genannt wird. Man erhält diese Verbindung am schönsten auf folgende Weise: Man löst Gold in einer Mischung von Salmiak und Salpetersäure auf, dampft die Auflösung zur Trockne ab, und löst das Salz wieder in Wasser auf. Man nimmt dann eine Auflösung von reinem Malacca-Zinn, die aus 4 Theilen Scheidewasser und 1 Theil Salzsäure, welche mit halb so viel Alkohol verdünnt worden ist, gemacht wird; man legt nur wenig Zinn auf einmal in die saure Flüssigkeit, und diese wird während der Auflösung so kalt als möglich gehalten. Nachdem das Zinn aufgelöst ist, wird die Auflösung mit 80 mal so viel Wasser verdünnt; und da die Farbe des Niederschlags eigentlich von der Verdünnung abhängt, so muſs man diese mit Sorgfalt zu bestimmen suchen. Man gieſst deswegen ein wenig von der Zinnauflösung in 4 Gläser, und verdünnt sie in diesen mit mehr Wasser in einem gewissen Verhältniſs; dann taucht man eine gläserne Röhre in die Goldauflösung, und versucht hierauf, welches Glas die schönste Farbe giebt, wenn die Röhre hineingesenkt wird. Man verdünnt alsdann die ganze Auflösung nach dem Verhältniſs, wie sie in diesem Glase sich findet, und tröpfelt darauf die Goldauflösung hinein. Es bildet sich dabei eine schöne purpurrothe, anfangs durchsichtige Flüssigkeit, woraus der Purpur nachher allmählig gefällt wird und die Flüssigkeit farbenlos zurückläſst. Sie wird filtrirt und gewaschen. Wenn man, statt diese Vorsichtsmaſsregeln zu beobachten, die beiden Auflösungen in concentrirtem Zustande mischt, so erhält man einen schwarzbraunen Niederschlag, der eine metallische Legirung von Gold und Zinn ist, welche mit dem Polierstahl einen gelben Metallstrich giebt, und die in einem Tiegel zum schwachgelblichen Regulus schmilzt. Durch Auflösungen, die mit Wasser weniger verdünnt sind, erhält man zwar eine Art von Purpur, aber seine Farbe

ist sehr dunkel und wird schwarz, nachdem die Masse getrocknet worden ist. Der Goldpurpur wird vorzüglich zur Emaillfarbe und zum Rubinfluſs angewandt; diese bestehen aus Goldpurpur, den man mit Krystallglas zusammengeschmolzen hat. Es geschieht bisweilen, daſs die Farbe im Schmelzen verschwindet, aber sie kommt wieder, wenn das Glasstück in der rauchigen Flamme eines vegetabilischen Stoffes gehalten wird. Die Anwesenheit des Zinnoxyds trägt hier eigentlich nicht zur Farbe des Flusses bei, denn sie wird auch erhalten, wenn salzsaures Goldoxyd mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt wird, und man bedient sich auf gleiche Weise dieses Niederschlages. Man kann den Purpur sogar von gepulvertem Blattgolde erhalten. Es ist noch nicht ausgemacht, in welchem Zustande sich das Gold im Purpur befindet. Mehrere Chemiker sehen es als metallisch, nur mit dem Zinnoxyd gemengt, an; wenn jedoch ein, mit irgend einem Pulver gemischtes Goldsalz reducirt wird, so giebt das Gemenge zwar ein ziegelrothes Pulver, welches kein metallisches Ansehen, aber welches doch nicht die klare, durchsichtige Farbe des Purpurs hat; und wenn der Purpur in einer kleinen Retorte geglüht wird, nimmt er dieselbe ziegelrothe Farbe an, zum Beweis, daſs das Gold beim Glühen die metallische Form wieder angenommen hat. Er giebt auſserdem $7\frac{1}{2}$ pC. Wasser ab, ohne eine Spur von Sauerstoffgas. Der Goldpurpur muſs also eine Zusammensetzung von Zinnoxydul und Gold in einer eigenen Oxydationsstufe sein, die niedriger als das Oxyd, aber höher als das Oxydul ist, welches letztere eine grüne Farbe hat; und sie müssen in dem Verhältniſs verbunden sein, daſs das Zinnoxyd beim Glühen die ganze Quantität Sauerstoff, welche das Goldoxyd abgiebt, aufnehmen kann. Der Goldpurpur ist zugleich ein Hydrat, denn er behält bei $+100°$, und einige Grade darüber, sein Wasser unverändert. Er behält auſserdem eine Quantität mechanisch eingemischtes Zinoxyd, welches auf Kosten der, im Verdünnungswasser befindlichen atmosphärischen Luft gebildet, und vom Wasser aus der Auflösung gefällt worden

ist. Daſs der Goldpurpur weder metallisches Gold, noch Goldoxyd enthält, findet man daraus, daſs er in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, welches das eingemengte Metall unaufgelöst lassen, oder mit dem Goldoxyd Knallgold bilden würde. Die Ammoniakauflösung ist eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher der Purpur sich bei freiwilliger Verdunstung des Ammoniaks als eine Gallerte niederschlägt. Das Gold wird vom Königswasser aus dem Goldpurpur ausgezogen, und das Zinnoxyd bleibt unaufgelöst zurück. Der feuchte Goldpurpur wird im Kochen mit Salzsäure zersetzt, die Zinnoxyd auflöst und Gold zurückläſst. Der geglühte Purpur wird nicht davon angegriffen, weil das Zinnoxyd nach dem Glühen in Säuren unauflöslich ist. Ich habe den Goldpurpur aus 64 Th. Zinnoxyd, 28,35 Th. Gold und 7,65 Th. Wasser zusammengesetzt gefunden. Wäre das Gold darin zum Oxyd oxydirt gewesen, so hätte das Zinnoxyd gerade die ganze Menge des im Goldoxyd enthaltenen Sauerstoffs nöthig gehabt, um in Maximum oxydirt zu werden. Jedoch scheint die Bereitungsart des Goldpurpurs zu erkennen zu geben, daſs das Gold darin weniger oxydirt, als im Oxyd sein muſs. Andere haben seine Zusammensetzung anders gefunden; Proust giebt 76 Th. Zinnoxyd und 24 Th. metallisches Gold als darin enthalten an, und Oberkampf fand im dunkleren Goldpurpur 60,18 Th. Zinnoxyd und 39,82 Th. Gold, und in dem helleren 20,58 Th. Zinnoxyd auf 79,42 Th. Gold, welche Verschiedenheiten sichtbarlich davon herrühren, daſs die chemische Verbindung, die den Goldpurpur ausmacht, mit Zinnoxyd gemengt ist.

Die Schwierigkeit, das Goldoxyd im isolirten Zustande zu erhalten, ohne daſs zugleich ein Theil davon reducirt wird, war die Ursache, daſs die Chemiker die Zusammensetzung desselben verschieden angegeben haben. Ich habe gefunden, daſs es 10,77 pC. Sauerstoff enthält, und daſs das Gold darin 3 mal so viel Sauerstoff, als im Oxydul aufnimmt. Die genaue Analyse des Goldoxyds ist sonst eine sehr schwere Aufgabe. Der Sauerstoffgehalt ist durch die Quantität Quecksilber und Phosphor, die zur Reduc-

tion einer gewissen Menge Gold nöthig sind, bestimmt worden.

Ehe ich die Oxyde des Goldes verlasse, werde ich noch einige Worte von der Wahrscheinlichkeit eines purpurfarbigen Goldoxyds zwischen dem Oxyd und dem Oxydul anführen, welches letztere sowohl im Goldpurpur gebildet wird, als auch wenn Goldsalze mit animalischen oder vegetabilischen Stoffen behandelt werden. Wenn eine Goldauflösung die Haut, Haare, Nägel oder ähnliche Theile trifft, so werden diese mit einer intensiven Purpurfarbe davon gefärbt, die nicht metallisches Gold ist, denn sie ist auf dem durchsichtigen Häutchen durchsichtig; dasselbe geschieht, wenn eine Goldauflösung durch Papier geseihet wird. Dieses wird davon hell purpurroth; und wenn es, angefeuchtet, der Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas ausgesetzt wird, so reducirt sich das Gold und wird metallisch. Wenn man eine Goldauflösung mit verschiedenen Pflanzenfarben mischt, so werden sie davon niedergeschlagen; der Niederschlag enthält das purpurfarbige Oxyd, und kann von Salzsäure nicht zersetzt werden. Da der Niederschlag des Goldpurpurs ausdrücklich zeigt, daſs das Gold sich nicht als Oxyd darin befinden kann, so muſs es bis zu einem gewissen Grade reducirt sein; und da es weder darin, noch in anderen purpurfarbigen Niederschlägen von Säuren angegriffen wird, so scheint es wahrscheinlich zu sein, daſs dieses purpurfarbige Oxyd keine Salzbase ist. Kann es nicht eine niedrigere Oxydationsstufe als das Oxyd sein, und würde es nicht möglich sein, daſs dieser Purpur eine Oxydationsstufe zwischen dem Oxydul und dem Oxyd sei, da das Gold den ganz ungewöhnlichen Sprung bis zur dreifachen Quantität Sauerstoff im Oxyd gegen die sich im Oxydul befindliche macht? — Wir werden weiterhin ähnliche intermediäre Oxyde bei Rhodium und Iridium kennen lernen.

Gold kann mit Schwefel nicht direct verbunden werden, aber leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch neutrales salzsaures Goldoxyd, so wird Schwefelgold mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Die

Fällung muſs in der Kälte geschehen. Schlägt man eine kochendheiſse Auflösung von Gold mit Schwefelwasserstoffgas nieder, so oxydirt sich ein groſser Theil des Schwefels zu Schwefelsäure, und man erhält geschwefeltes Gold in Minimum, von einer dem Oxydul proportionalen Zusammensetzung. Es ist schwarz oder dunkelbraun von Farbe und giebt einen dunkelgelben Strich, wenn es gerieben wird. Schwefelgold, besonders das in der Kälte niedergeschlagene, wird, wenn man es mit Hydrothionalkali übergieſst, aufgelöst. Die Auflösung ist rothgelb. Uebergieſst man es mit kaustischem Kali, so wird es bloſs zum Theil aufgelöst; ein anderer Theil giebt seinen Schwefel dem Kali ab, welches dadurch die Eigenschaft erhält, den unzersetzten Theil aufzulösen. Da die Auflösung anderer Schwefelmetalle in Alkali davon abhängt, daſs das Metall oxydirt und mit einem Theil des Kali's sich verbindet, während daſs ein anderer Theil des Kali's zu Kalium reducirt wird und sich mit dem Schwefel verbindet, so oxydirt sich hier ein Theil des Schwefels im Schwefelgolde zu unterschweflichter Säure, indem ein anderer Theil des Schwefels sich mit dem Kalium zu Schwefelkalium verbindet und unzersetztes Schwefelgold auflöst. Mischt man Gold in feinem Pulver mit Hydrothionalkali, so wird es nicht aufgelöst; aber setzt man Schwefel zu, so löst sich das Gold und der Schwefel unter fortgesetzter Digestion langsam auf. Im Schmelzen wird Gold von Schwefelalkalien aufgelöst. Das Schwefelgold wird durch Destillation leicht zersetzt, und der Schwefel verfliegt, ohne daſs man nöthig hat, ihn zu oxydiren. Es bestehet, nach Oberkampfs Analyse, aus 80,39 Th. Gold und 19,61 Th. Schwefel, oder 100 Th. Gold nehmen 24,39 Th. Schwefel auf, welche Zusammensetzung mit einer geringen Abweichung dem Oxyd proportional ist. Das in Minimum geschwefelte Gold enthält 8 Th. Schwefel auf 100 Th. Gold.

Gold verbindet sich leicht mit Phosphor. Die Verbindung schmilzt leichter als das Gold allein, und hat eine blasse, beinahe weiſse Farbe. Es wird durch Glü-

hen in offenen Gefäſsen zersetzt, wobei der Phosphor verbrennt. Leitet man durch eine neutrale Goldauflösung Phosphorwasserstoffgas, so wird, nach Oberkampf's Versuchen, erst metallisches Gold niedergeschlagen; nachher aber, wenn das Salz zersetzt ist und mehr Gas hinzu kömmt, verbindet es sich mit dem Golde zu einer schwarzen, homogenen, gar nicht metallischen, bei der gewöhnlichen Temperatur unveränderlichen Masse, die, auf Kohle geworfen, mit der gewöhnlichen Verbrennungs-Erscheinung des Phosphors brennt und metallisches Gold zurückläſst. In eine Goldauflösung gelegt, wird es zersetzt und schlägt metallisches Gold aus der Auflösung nieder, während daſs der Phosphor zur Säure oxydirt wird. Oberkampf's Versuche entscheiden nicht, ob der Wasserstoff bei dieser Operation vom Phosphor abgeschieden wird, oder ob er sich zugleich mit dem Golde verbindet.

Ob Gold sich mit dem Kohlenstoff verbindet, ist noch unbekannt. Black fand, daſs Gold, welches eine Zeit lang zwischen Kohlen cementirt wurde, die schöne gelbe Farbe erhält, die man in Venedig den Zechinen giebt, und von dessen Bereitung man dort ein Geheimniſs macht. Diese gelbe Farbe ging jedoch nicht weiter als zur Oberfläche. Mit Wasserstoff verbindet sich das Gold nicht, und Wasserstoff wirkt nicht auf Goldsalzauflösungen. Ritter behauptet jedoch, daſs in der galvanischen Säule, wo Dräthe von Gold als Entlader durch Wasser dienen, auf der positiven Seite ein mit Wasserstoff verbundenes Gold gebildet werde.

Das Gold kann mit dem Cyan (Stickstoffkohlenstoff) zu einer in Wasser auflöslichen, hellgelben Masse, die nicht von Säuren aufgelöst wird, verbunden werden. Man erhält sie, wenn salzsaures Goldoxyd mit eisenfreiem, blausaurem Kali (Cyan-Kalium) niedergeschlagen wird; das gewöhnliche, eisenhaltige Blutlaugensalz dagegen giebt mit Goldauflösung keinen Niederschlag. Wird der gelbe Niederschlag, das Goldcyan, mit einer Auflösung von eisenfreiem, blausaurem Kali gemischt, so wird er, nach

von Ittners Versuchen, davon aufgelöst, und man erhält eine feuerrothe Flüssigkeit von einem herben, metallischen Geschmack. Einer langsamen Abdampfung überlassen, wird sie nicht von der Kohlensäure zerstört, wie die Kaliumverbindung, sondern sie schieſst in kleinen klaren, gelben Krystallen an, die dreiseitige Pyramiden zu sein scheinen. Die Alkalien äuſsern keine Wirkung auf diese Verbindung, auch nicht Schwefelwasserstoffgas; aber sie wird von den Säuren zersetzt, indem diese sich mit dem Kali verbinden, Blausäure entwickeln und das Goldcyan niederschlagen. Diese Verbindung ist zu betrachten als ein Doppelcyan von Gold und Kalium. Sie giebt mit den Salzen anderer Basen Verbindungen, worin Kalium gegen das andere Metall, oder wenn man die Verbindung als ein blausaures Salz betrachtet, das Kali gegen die andere Base vertauscht wird. Silbersalze werden mit weiſser Farbe, Kupfersalze mit gelbgrüner, Zinnsalze, sowohl vom Oxyd als vom Oxydul, eben so wie die Salze von Blei, Wismuth und Zink, mit hellgelber Farbe niedergeschlagen. Eisenoxydulsalze geben einen grünen, und die Oxydsalze einen rothen oder rothgelben Niederschlag.

Die Verbindungen des Goldes mit den Radikalen der Alkalien und Erden, sind noch nicht untersucht. Mit Arsenik verbindet sich das Gold leicht; sogar die Dämpfe von Arsenik, die von glühendem Golde getroffen werden, verbinden sich damit und flieſsen als graue und spröde Metallmasse nieder, die ungefähr $\frac{1}{241}$ Th. Arsenik enthält. $\frac{1}{900}$ Th. Arsenik macht das Gold ungeschmeidig, obgleich es nicht seine Farbe verändert *). Mangan verbindet sich mit dem Golde zu einer blaſs gelbgrauen,

*) Nach der eigentlichen Ordnung für die Beschreibung der metallischen Legirungen, sollten nur diejenigen angeführt werden, die mit schon beschriebenen Metallen gebildet werden; aber ich habe geglaubt, daſs ich bei der Beschreibung derjenigen Metalle, die am meisten angewandt werden, von dieser Ordnung abweichen müſste, weil der Leser natürlicherweise bei diesen die Legirungen mit den weniger angewandten am liebsten aufsucht.

spröden Metallmasse, die sich in der Luft nicht verändert, und die sowohl durch Glühen in offenen Gefäſsen, als durch Coupellirung zersetzt wird. Mit Tellur verbunden kommt das Gold in einigen siebenbürgischen Golderzen vor. Mit Antimon schmilzt es leicht zu einer blassen und spröden Legirung zusammen, die durch fortgesetzte Schmelzung in offenem Feuer völlig zerlegt wird und das Gold rein zurückläſst. Gold mit $\frac{1}{12}$ Wismuth giebt eine spröde, blaſsgelbe Verbindung. Es ist nicht mehr als $\frac{1}{1920}$ Wismuth nöthig, um das Gold spröde zu machen, und wenn Gold und Wismuth nahe an einander geschmolzen werden, so leidet die Geschmeidigkeit des Goldes davon. 2 Th. Messing zerstören die Geschmeidigkeit von 52 Th. Gold. Zinn hat eine überaus groſse Verwandtschaft zum Golde. Ich habe angeführt, daſs beide metallisch zusammen niedergeschlagen werden, wenn man concentrirte Auflösungen von Goldoxyd und Zinnoxydul zusammenmischt. Wird dieser Niederschlag geschmolzen, so giebt er eine weiſse, ungeschmeidige Legirung. Schmilzt man Goldpurpur mit Salpeter, so wird, der Anwesenheit des Salpeters ungeachtet, das Zinn mit dem Golde reducirt, und man erhält einen weiſsen Regulus. Ein geringer Zusatz von Zinn zum Golde zerstört nicht seine Geschmeidigkeit, und es behält etwas davon auch mit $\frac{1}{12}$ Zinn. Gold verbindet sich mit Eisen zu einer geschmeidigen Masse, die gewalzt und geprägt werden kann. Sie hat eine graue oder weiſse Farbe und läſst sich härten, so daſs sie zu Schneideinstrumenten angewandt werden kann. Gold mit $\frac{1}{14}$ Kobalt giebt eine mattgelbe, ungeschmeidige Legirung. Sie ist mit $\frac{1}{65}$ noch ungeschmeidig, aber das Gold läſst sich mit $\frac{1}{130}$ Kobalt schmieden. Blei schmilzt mit Gold leicht zusammen, welches davon ungeschmeidig wird. Mit $\frac{1}{12}$ Blei hat die Legirung die Farbe des Goldes, aber sie ist spröde wie Glas. Schon $\frac{1}{1920}$ Blei macht das Gold ungeschmeidig. Die Verbindung kann auf der Kapelle abgetrieben werden, wie ich es beim Silber erwähnen werde. Nikkel und Gold geben eine spröde, blaſsgelbe Legirung. Es ist jedoch unbekannt, ob diese Legirung mit arsenikfreiem

Nickel gemacht ist. Gold verbindet sich mit reinem Kupfer zu einer geschmeidigen Legirung; mit unreinem Kupfer wird es ungeschmeidig, und, nach Hatchett, von schwedischem Münzkupfer spröde wie Glas. Man bedient sich des Kupfers, so wie ich es weiterhin anführen werde, als Zusatz zum gemünzten und verarbeiteten Golde. Quecksilber verbindet sich leicht mit Gold zum weiſsen Amalgama, das, in der Wärme bereitet und dem langsamen Erkalten überlassen, in dentritischen Krystallen oder vierseitigen Prismen anschieſst. Das gesättigte Amalgama ist steif und hart, aber es wird wieder weich durch Kneten oder Erwärmung. Es wird durch Destillation zersetzt, und läſst das Gold rein zurück. Man bedient sich gewöhnlich dieses Amalgama's bei der Vergoldung von Messing, Kupfer oder Silber. Dieses geschieht auf die Art, daſs man die Oberfläche des Metalls vollkommen rein scheuert, es erwärmt und mit Quecksilber überzieht; auf die Weise nämlich, daſs man es mit Salpetersäure und ein wenig Quecksilber bestreicht, so daſs das Metall überall gleich damit überzogen ist, und das Goldamalgama darauf legt, und das Quecksilber dann über Feuer abraucht. Das Gold bleibt dann als ein dunkelbrauner Ueberzug an der Oberfläche sitzen. Man bestreut es darauf mit einer pulverförmigen Mischung von Salpeter, Salmiak, Eisenvitriol und spanischem Grün, entweder allein oder mit geschmolzenem Wachs eingeknetet (diese Mischung wird Glühwachs genannt). Es wird damit erhitzt, bis die Masse zu rauchen anfängt, wovon das Gold eine hellere Farbe erhält und ein wenig vom unterliegenden Metall oxydirt wird, welches man durch Kochen in einer Auflösung von 1 Th. Weinstein und 2 Th. Kochsalz wegnimmt. Die Vergoldung wird endlich mit dem Polierstahl oder Blutstein poliert, wobei das Gold über alle Theile der Metallfläche gleich verbreitet wird. Die Vergoldung auf Kupfer und Messing erhält eine Goldfarbe, aber auf Silber ist sie immer etwas bräunlich. Man hat noch eine andere Art, um das Innere von Schalen und solcher Sachen, die nicht oft gescheuert zu werden brauchen, zu vergolden. Man tränkt

Lappen von Leinewand in eine Auflösung von Gold in Salpetersäure und Kochsalz ein, trocknet die Lappen und verbrennt sie zu Asche. Ein glattes Stück Korkholz, welches an dem einen Ende ein wenig verkohlt ist, wird befeuchtet, in die Asche eingetaucht, und die Oberfläche des Metalls damit so lange gerieben, bis sie mit Gold völlig bedeckt ist. Man poliert sie dann mit feiner, über ein weiches Stück Korkholz ausgespannter Leinewand. Diese Vergoldung bekommt eine sehr schöne Politur. Silber und Gold geben eine mit dem Golde gleich geschmeidige Verbindung, von einer blasseren Farbe als das Gold. 4 Th. Gold mit 1 Th. Silber machte das Electrum der Alten aus; man hatte von dieser Mischung die Meinung, daſs sie beim Lichte des Feuers glänzender als Silber sei. Eine ähnliche Verbindung kommt als Fossil unter diesem Namen vor. Das Gold läſst sich mit Palladium, Iridium, Rhodium und Osmium zusammenschmelzen, und giebt mit allen geschmeidige Verbindungen, worin das Gold ziemlich seine Farbe behält. Gold mit $\frac{1}{14}$ Platina hat eine blaſsgelbe Farbe, dem angelaufenen Silber ähnlich, und ist sehr geschmeidig. Mit einer gröſseren Menge Platina verliert das Gold gänzlich seine Farbe und Geschmeidigkeit, und wird sehr strengflüssig.

Die Weichheit des Goldes macht, daſs es in reinem Zustande nicht zu Münzen und zur Goldarbeit angewandt werden kann, sondern man versetzt es, um demselben eine gröſsere Festigkeit zu geben, entweder mit Silber oder mit Kupfer, oder mit einer Mischung von beiden. Diese Einmischungen werden auf folgende Art bestimmt: 1 Pfund Münzgewicht, welches nach dem, was ich beim Silber anführen werde, 16 Loth gewöhnliches Gewicht ausmacht, wird in 24 Karat eingetheilt, und jedes Karat enthält 12 Grän. Wenn gearbeitetes Gold $\frac{3}{24}$ Silber oder Kupfer enthält, sagt man, daſs es 21 Karat Gold hält, u. s. w. Das schwedische Ducatengold hält 23 Karat 5 Grän Gold und 7 Grän Silber, und ein Ducaten wiegt $72\frac{56}{121}$ Aſs, oder etwas mehr als $\frac{1}{4}$ Loth Victualiengewicht. Ein Ducaten enthält $70\frac{764}{1089}$ Aſs Gold. In Schweden darf das Gold nicht

von geringerem Gehalte als 18 Karat und 4 Grän, welches Kronengold genannt wird, verarbeitet werden. Das sogenannte Pistolettgold enthält 20 Karat und 4 Grän: beide mit einem Spielraum von 2 Grän; aber in verschiedenen anderen Ländern darf Gold von jedem Gehalt verarbeitet werden. Die Güte des verarbeiteten Goldes wird vom Controllwerk bestimmt, welches dem gut befundenen Golde einen Stempel aufdrückt, und das unterhaltige zerbricht, wovon ich beim Silber ausführlich sprechen werde.

Man hat mehrere Methoden, das verarbeitete Gold zu probieren und zu reinigen. Ich werde sie kurz berühren.

Das Gold wird zuerst auf einem Probierstein mittelst sogenannter Probiernadeln geprüft. Der Probierstein ist eine schwarze, geschliffene Trappart. Die Nadeln sind kleine aus Gold gemachte Streifen von verschiedener Legirung, für jeden halben Karat, wenigstens von 15 bis $23\frac{1}{3}$, und mit 5 verschiedenen Zumischungen, als: mit reinem Silber, mit reinem Kupfer, mit einer Mischung von $\frac{2}{3}$ Silber und $\frac{1}{3}$ Kupfer, mit einer Mischung von gleichen Theilen Silber und Kupfer, und mit einer Mischung von $\frac{1}{3}$ Silber und $\frac{2}{3}$ Kupfer. Auf dem Probierstein macht man durch Streichen mit dem zu prüfenden Golde einen metallischen Strich, und neben demselben macht man dergleichen Striche mit der Probiernadel, deren Farbe derjenigen der Probe am meisten ähnelt. Die Probe hat dann die nämliche Mischung mit derjenigen Nadel, deren metallische Abfärbung mit der der Probe am besten übereinstimmt. Wenn nun dadurch die Feinheit des Goldes ungefähr bekannt ist, wird es in dünne Platten ausgehämmert und auf einer Kapelle mit $3\frac{1}{2}$mal so viel reinem Silber als das reine Gold ausmacht, und mit 3- bis 4mal so viel Blei als die Masse wiegt, zusammengeschmolzen, und dieses letztere wird hernach auf einer Kapelle in einem Probierofen abgetrieben *). Das Gold und das Silber bleiben dann zurück,

*) Von dieser Operation werde ich beim Silber ausführlicher sprechen.

und das Kupfer oxydirt sich zugleich mit dem Blei, und wird in die Kapelle eingesogen. Das Gold wird darauf durch eine Operation, die man Quartirung nennt, vom Silber abgeschieden, weil das Gold ungefähr $\frac{1}{4}$ des Gewichts der Mischung ausmachen muſs, wenn sie recht gegelingen soll. Das Goldgemenge wird in dünnen Blechen ausgeschmiedet, welche zusammengerollt und nach dem Zusammenrollen geglüht werden. Sie werden darauf gewogen und in eine sehr verdünnte, von salpetriger Säure freie, reine Salpetersäure eingelegt, die man gelinde erwärmt. Sie löst dann das Silber auf, und das Gold bleibt unaufgelöst. Nachdem die Säure gesättigt ist, wird eine stärkere, aber auch salzsäurefreie Salpetersäure klar aufgegossen, womit sie zuletzt gekocht wird, um alles Silber abzuscheiden. Die Proportion dieses letzteren ist so abgepaſst, daſs das Gold die Form der Rollen behält, wodurch es dann besser gewaschen und gewogen werden kann, als wenn es zum Pulver zerfällt, da man alsdann sich eines Filtrums bedienen müſste, welches die Sicherheit der Probe vermindern würde. Das Gold wird so lange mit destillirtem Wasser gekocht, als dieses die Eigenschaft erhält, von einem salzsauren Salze getrübt zu werden; es wird darauf vorsichtig herausgenommen und geglüht. Nachdem man bei der Coupellirung aus dem erlittenen Verlust der Masse den Kupfergehalt gefunden, und nun das Gewicht des Goldes erhalten hat, wird der Silbergehalt durch das Fehlende bestimmt. Bei dieser Operation muſs man berücksichtigen, daſs Gold aufgelöst wird, wenn die Säure Salzsäure oder salpetrichte Säure enthält; im letzteren Fall wird zwar das Gold unbedeutend aufgelöst, aber doch hinreichend genug, um bei der Probe ein unrichtiges Resultat zu geben. Dieselbe Operation, Gold von Silber oder Kupfer abzuscheiden, kann auch im Groſsen gemacht werden, aber sie giebt kein völlig reines Gold, sondern sie geht höchstens zu 23 Karat und 10 Grän. Diese Operation wird Scheiden genannt, woher das Scheidewasser seinen Namen erhalten hat. Die Kosten der Scheidung werden jedoch nicht er-

setzt, wenn der Goldgehalt so geringe ist, dafs er nicht mehr als höchstens ein Grän ausmacht.

Man hat noch andere Methoden, um Gold im Grofsen zu reinigen.

a) Cementirung. Dieses geschieht auf die Art, dafs ausgeplattetes Gold in einem Tiegel mit einem pulverförmigen Gemenge von 4 Thn. Ziegelmehl, 1 Th. stark gebrannten Vitriol und 1 Th. Kochsalz umgeben, und damit 16 oder 18 Stunden geglüht wird. Die Dämpfe von Salzsäure und Schwefelsäure, die bei dieser Gelegenheit gebildet werden, greifen die mit dem Golde gemengten Metalle an, und das Ziegelmehl hindert die Schmelzung der Masse. War die erste Cementirung nicht hinreichend, das Gold zu reinigen, wird sie wiederholt, aber man nimmt dann, statt Kochsalz, Salpeter. Man bedient sich auch dieser Operation, um die Oberfläche unterhaltiger Goldarbeiten feiner zu machen; diese wird dann nachher poliert. Diese Cementirung thut in diesem Fall denselben Dienst, als das Weifssieden des Silbers. Man kann dieses bei der Probe leicht daraus erkennen, dafs der Strich auf dem Probierstein 24karatiges Gold anzeigt; denn man hat dann immer Ursache, eine solche Cementirung zu argwöhnen. Schneidet man ein solches cementirtes Goldstück mit einer Scheere entzwei, so ist die durch den Schnitt entblöfste Fläche ebenfalls fein, weil das reine Gold von der Oberfläche der Scheere folgt. Man mufs also nur zur Hälfte schneiden, das übrige zerbrechen, und die Bruchfläche auf den Probierstein streichen *).

b) Schmelzung mit Schwefelantimon. Man schmilzt zuerst zwei Theile Schwefelantimon in einem Tie-

*) Ein gleiches Beispiel von der Dehnbarkeit des Goldes fiel auf der Münze in Paris vor. Man fand einige in Handel gekommene Louisd'ore ungewöhnlich schwer, und man hatte den Argwohn, dafs sie mit Platina verfälscht wären. Man schnitt sie entzwei, aber man konnte nichts anders als Gold sehen; aber als sie abgebrochen oder aufgelöst wurden, fand man, dafs sie aus Platina gemacht waren, mit einem Häutchen von Gold überzogen und geprägt.

gel, den man mit Borax vorher glasirt hat, welcher in Pulverform auf der naſsgemachten inneren Seite des Tiegels gestreut und darauf geschmolzen ist, und legt darin 1 Theil Gold ein, welches nicht unter 16 karatig sein darf. Der Schwefel verbindet sich dann mit den im Golde befindlichen fremden Metallen, und das Antimon geht mit dem Golde eine Verbindung ein. Die überstehende Schlacke muſs nicht weggenommen werden, denn sie enthält noch Gold; man gieſst daher das Gold mit dem Antimon aus, und legt die Schlacke mit einer neuen Menge Schwefelantimon wieder in den Tiegel ein, wobei mehr antimonhaltiges Gold erhalten wird, und die dabei rückständige Schlacke kann noch mit 2 Th. Schwefelantimon umgegossen werden. Die gesammelten Könige von Gold und Antimon, werden noch einmal mit 2 Theilen Schwefelantimon umgeschmolzen, und der dabei erhaltene König wird durch Schmelzung in offenen Gefäſsen zersetzt, wobei das Antimon verdampft, welches man durch gelindes Anblasen mit einem Handblasebalge unterstützt, bis daſs das Gold klar steht, oder es wird auch in einem geräumigen Tiegel mit 3 mal so viel Salpeter geschmolzen, wovon das Antimon oxydirt wird und das Gold metallisch hinterläſst. War das zur Reinigung bestimmte Gold weniger als 16 karatig, so muſs man in der ersten Schmelzung mit Schwefelantimon Schwefel zusetzen.

c) Schmelzung mit Bleioxyd und Schwefel, wonach man Kohlenpulver zusetzt, wobei man bleihaltiges Gold erhält, welches coupellirt wird.

d) Man cementirt in dünnen Blättern ausgewalztes Gold mit Mangansuperoxyd bei der Schmelzhitze des Goldes, wornach die Masse mit dem dreifachen Volumen pulverisirten Glases geschmolzen wird.

Goldsalze.

Pelletier hat gezeigt, daſs eine solche Klasse von Verbindungen nicht existirt, und daſs keine einzige Säure, auſser der Salzsäure und der Jodsäure, mit dem Goldoxyd zu salzartigen Körpern verbunden werden kann. Da Pelletier,

letier, in Uebereinstimmung mit der neuen Theorie von der Natur der Salzsäure, diese Salze als in Wasser auflösliche Verbindungen von Gold mit Chlorine und Jodine ansieht, sind sie also nach dieser Theorie auch keine Salze, und die ganze Klasse verschwindet. Ich werde jedoch in dem Sinne der älteren Theorie, der ich überall in dieser Arbeit gefolgt bin, sie hier als Salze erwähnen.

Pelletier fand, dafs wenn man Goldoxyd mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit starker Salpetersäure digerirt, eine im Verhältnifs der Quantität der Säure sehr unbedeutende Menge Goldoxyd aufgenommen wird, welches der Flüssigkeit eine gelbe Farbe giebt, aber die, als die Flüssigkeit mit Wasser wiederum verdünnt wurde, vollkommen niederfiel. Die Anwesenheit von Zinkoxyd, Manganoxydul und einigen anderen Metalloxyden, macht zwar, dafs die Salpetersäure etwas mehr davon aufzunehmen scheint, aber auch dieses ist unbedeutend, und wird immer von Wasser abgeschieden. Phosphorsäure und Boraxsäure haben auf das Gold keine Wirkung.

Salzsaures Goldoxydul. Man erhält dieses, wenn das salzsaure Oxydsalz, in einer Theetasse von Porzellan, zu trocknem Pulver abgedampft und, auf einer Sandkapelle, bei der Hitze des schmelzenden Zinns, unter oft wiederholtem Umrühren, erhalten wird, bis sich kein Salzsäure-Superoxydul mehr entwickelt. Es ist eine weifse, etwas gelbliche Salzmasse, die sich nicht in Wasser auflöst, und welches nur dann davon eine gelbe Farbe erhält, wenn es noch unzersetztes Oxydsalz enthält. Bei dieser Gelegenheit zerfällt die Masse in kleine, glänzende, strohgelbe Krystalle. Das Salz erhält sich in trockener Form unverändert, aber mit Wasser übergossen, wird es in salzsaures Goldoxyd und in metallisches Gold allmählig zersetzt. Diese Zersetzung geschieht beinahe in einem Augenblick, wenn das Salz mit kochendem Wasser übergossen oder damit digerirt wird. Man erhält 2 Th. metallisches Gold gegen 1 Th. Gold, welcher aufgelöst wird.

Wenn das neutrale salzsaure Goldoxyd nicht bis zum völligen Erstarren abgedampft und mit Wasser gemengt

wird, so schlägt sich aus der flüssigen Masse salzsaures Goldoxydul nieder, und es scheint hieraus zu folgen, als gäbe es ein Salz zwischen dem des Oxyduls und des Oxyds, das aber vom Wasser zersetzt wird, und die Salze der beiden letztgenannten Oxyde giebt.

Die Jodsäure verbindet sich mit dem Goldoxydul, aber nicht mit dem Oxyd. Man erhält die Verbindung, wenn die Jodsäure mit dem Oxyd digerirt wird, wobei jodsaures Goldoxydul und Jodsuperoxyd gebildet werden. Man erhält sie ebenfalls, wenn fein vertheiltes Gold mit Jodsäure behandelt wird, wozu man Salpetersäure in kleinen Portionen zusetzt, welches man so oft erneuert, als aufs Gold eine Einwirkung statt findet. Man muſs einen Ueberschuſs von Jodsäure anwenden, weil sich sonst die neutrale Verbindung niederschlagen, und sich mit dem Golde mengen würde. Die Flüssigkeit wird kochend heiſs filtrirt. Beim Erkalten schlägt sich ein citronengelbes, krystallinisches Pulver nieder. Der gröſste Theil der Verbindung bleibt jedoch in der Auflösung zurück, und man erhält ihn, wenn man die Flüssigkeit mit Salpetersäure versetzt und die Masse erhitzt, bis die ganze Quantität des von der Salpetersäure niedergeschlagenen Jodsuperoxyds verjagt ist; das Oxydulsalz wird alsdann als ein grüngelbes Pulver zugleich niedergeschlagen. — Mischt man salzsaures Goldoxyd mit jodsaurem Kali, so schlägt sich ein Gemenge von Jodsuperoxyd und jodsaurem Goldoxydul nieder, welches man rein erhält, wenn das Superoxydul durch Kochen verflüchtigt wird. Jodsaures Goldoxydul ist in kaltem Wasser unauflöslich, und löst sich in kochendem Wasser nur sehr schwer auf. Die Säuren zersetzen es nicht, wenn sie nicht concentrirt sind und damit gekocht werden, da das Gold alsdann reducirt und Jodsuperoxyd entwickelt wird; es wirkt also dabei nur die höhere Temperatur. Einer Temperatur von $+150°$ ausgesetzt, wird es zerlegt, es bleibt Gold zurück, und das Jodsuperoxyd entweicht als Gas. Es wird von den Alkalien augenblicklich zersetzt, die das Gold reduciren und Jodsäure und oxydirte Jodsäure aufnehmen,

weil, durch das Alkali, die Jodsäure zum Sauerstoff gröſsere Verwandtschaft hat, als das Gold.

Salzsaures Goldoxyd erhält man, wenn Gold in Königswasser aufgelöst, und die überflüssige Säure abgedampft wird. Es wird in Wasser mit gelber Farbe aufgelöst, die von einem Ueberschuſs an Säure blässer wird, und welche in dem völlig neutralen dunkelroth ist. Es zeichnet sich dadurch aus, daſs es an der Oberfläche und an der dem Tage zugewandten Seite der Gefäſse, worin es aufbewahrt wird, metallisches Gold absetzt. Das Gold wird daraus von Phosphor und von den meisten Metallen, auch von Eisenoxydulsalzen, metallisch niedergeschlagen. Zinnoxydulsalze schlagen einen mehr oder weniger dunkelen Goldpurpur nieder; in der Glühhitze wird er zersetzt und hinterläſst metallisches Gold. Salzsaures Goldoxyd wird in zwei verschiedenen Neutralitätsverhältnissen erhalten. Saures salzsaures Goldoxyd krystallisirt sehr leicht aus einer sauren Auflösung in langen hellgelben Nadeln, die sich in trockener Luft unverändert erhalten, in feuchter aber zu einer gelben Flüssigkeit zerflieſsen. Neutrales salzsaures Goldoxyd wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz abdampfen läſst, bis daſs die Masse eine dunkele rubinrothe Farbe erhält, und Salzsäure-Superoxydul sich zu entwickeln anfängt. Es gesteht beim Erkalten zu einer dunkelrothen, krystallinischen Salzmasse, die in der Luft sehr schnell zur rothbraunen Auflösung zerflieſst. Völlig neutral und von der Einmischung des sauren Salzes frei, erhält man es nur, wenn man das Oxydulsalz mit Wasser zersetzt, weil das neutrale Salz beinahe eben so leicht zersetzt wird, als es den Ueberschuſs von Säure entläſst. Wenn eine Auflösung dieses Salzes mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd gemischt wird, so schlägt sich salzsaures Silber nieder, und das Goldoxyd, welches sich nicht mit der anderen Säure verbinden kann, wird zugleich gefällt. Es kann mit Salzsäure aus dem Niederschlage wieder ausgezogen werden. Wird neutrales salzsaures Goldoxyd mit kaustischem Kali so niedergeschlagen, daſs die Auflösung

nicht alkalisch wird, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, den man bald als Goldoxyd, bald als basisches salzsaures Goldoxyd angesehen hat; aber von welchem Pelletier zu zeigen suchte, daſs es Goldoxydhydrat sei, so wie ich es im Vorhergehenden angeführt habe. Es hält jedoch die Salzsäure sehr hartnäckig zurück, und sie kann wohl nicht durch Waschen gänzlich davon befreit werden. Es wird in geringer Quantität in Wasser aufgelöst, welches davon eine gelbliche Farbe annimmt, und worin man durch Eisenoxydulsalz eine kleine Menge Gold entdeckt. — Wird dieses Hydrat mit einer Auflösung von kaustischem Kali in Alkohol digerirt, so wird der Niederschlag nach einer Zeitlang zu metallischem Golde reducirt, welches in der Flüssigkeit als unendlich dünne, völlig metallischglänzende Schuppen schwimmt. Diese enthalten das Gold in seiner feinsten mechanischen Vertheilung, und können als Miniaturfarbe angewandt werden, wo man eine Belegung von Gold nöthig hat. Salzsaures Goldoxyd ist, mit gelber Farbe, in Aether auflöslich, und der Aether zieht einen Theil dieses Salzes aus einer Auflösung desselben in Wasser aus. Es wird auch von einigen flüchtigen Oelen aufgelöst. Mit einer Auflösung des neutralen Salzes in Aether vergoldet man polierte Stahlarbeiten, die darin getaucht oder damit bestrichen werden, man taucht sie darauf sogleich in Wasser, poliert sie, und fährt darüber mit einem feinen leinenen Lappen hin und her; aber diese Vergoldung ist bald abgenutzt. Sonst pflegt man auf eine mehr dauerhafte Art Eisen so zu vergolden, daſs man auf dasselbe ein Häutchen von Kupfer oder Silber aus der neutralen Verbindung dieser Metalle mit Schwefelsäure niederschlägt; man reinigt dieses Häutchen in Wasser, und vergoldet es mit Goldamalgama. — Pelletier hat gezeigt, daſs, wenn man eine neutrale Auflösung von salzsaurem Goldoxyd mit einer Pflanzensäure mischt, sich das Gold nach kurzer Zeit reducirt und metallisch niederschlägt. Diese Veränderung geschieht noch schneller, wenn die Säure mit Alkali gesättigt war. Kleesaures Kali zersetzt die Auf-

lösung mit Aufbrausen und Entwickelung von kohlensaurem Gas, aber dieses trifft nicht mit den anderen Säuren ein. Man hat jedoch die Veränderung, welche diese Säuren dabei leiden, nicht untersucht. Die Erscheinungen bleiben dieselben, wenn man die Säuren mit Goldoxyd digerirt. Concentrirte Essigsäure macht hiervon eine Ausnahme, weil sie eine kleine Portion Gold auflöst, welches sich jedoch bald metallisch niederschlägt. Verdünnte Essigsäure und essigsaures Kali, werden langsamer als Kleesäure, Weinsteinsäure und Citronensäure zersetzt. Die Galläpfelinfusion schlägt das Gold metallisch nieder.

Salzsaures Goldoxyd hat eine groſse Neigung, Doppelsalze zu bilden. Nach Javal's Versuchen bildet es mit salzsaurem Kali ein Doppelsalz, welches in langen 4seitigen Prismen krystallisirt, eine schöne gelbe Farbe hat, in der Luft gelinde fatescirt, und wenn es erhitzt wird, Wasser giebt, wobei es zur rothbraunen Masse schmilzt, die bei der Hitze, bei der Glas schmilzt, sich zum Theil unzersetzt erhält. — In diesem Salze enthält das Goldoxyd 2mal so viel Sauerstoff als das Kali, dessen Sauerstoff auſserdem demjenigen des Krystallwassers gleich ist. Es besteht, nach Javal, aus salzsaurem Kali 25,21, salzsaurem Goldoxyd 68,71, und Wasser 6,08. — Auch mit salzsaurem Natron giebt das salzsaure Goldoxyd nach Figuier ein Doppelsalz, welches in langen vierseitigen Prismen von einer orangengelben Farbe anschieſst, nicht in der Luft verändert wird, erhitzt schmilzt und Krystallwasser verliert. Bei der Rothglühhitze fängt es an sich zu zersetzen, fordert aber zur gänzlichen Reduction des Goldes eine strenge Hitze. Es besteht, nach Figuier, aus 70,2 Th. salzsaurem Goldoxyd, 13,47 Th. salzsaurem Natron und 16,51 Th. Wasser. Das Goldoxyd enthält 2 und das Wasser 16mal so viel Sauerstoff als das Natron.

Der ökonomische Nutzen des Goldes ist allgemein bekannt. Es wird auſserdem, seines hohen Preises und seiner schönen Farbe wegen, zu verschiedenen Gegenständen des Luxus angewandt. Man hat in den späteren Zei-

ten versucht, verschiedene Goldpräparate in der Medicin gegen die venerischen Krankheiten statt des Quecksilbers anzuwenden, für welches letztere man, wegen der schädlichen Wirkungen, die ein langer Gebrauch davon verursacht, schon lange ein Surrogat zu erhalten gewünscht hat. Dieser Versuch ist von einer allgemeinen Erfahrung weder bestätigt noch widerlegt. Es ist bemerkenswerth, daſs der Gebrauch des Goldes dabei weniger kostbar, als derjenige des Quecksilbers ausfällt, welches von der kleinen Dose, die man vom ersteren giebt, herrührt.

B. Metalle, die vorzugsweise Salzbasen bilden.

1. Platina.

Dieses Metall wird als Sand im Pintofluſs in Peru, im südlichen Amerika, gediegen angetroffen. Man findet es auch in den Bergwerken von Santa Fé bei Carthagena. Man hat es nachdem in den Goldgruben Brasiliens und auf San Domingo gefunden. In Europa hat man es in sehr geringer Menge in den Silbergruben in Guadalcanal in Spanien angetroffen *). Man findet das Platina beinahe nur in platten Körnern, von welchen die gröſseren nur ein Paar Gran wiegen; jedoch hat von Humboldt aus dem südlichen Amerika ein Platinastück mitgebracht, das etwas gröſser als ein Taubenei ist und 1088,6 Gran wiegt.

Man erhält das Platina zugleich mit dem Goldsande, und man scheidet das Gold durch Amalgamirung mit

*) Abbé Hauy hat mir eine kleine Portion dieses vermeintlich platinahaltigen Erzes zur Untersuchung mitgetheilt, aber ich habe nicht die geringste Spur von Platina darin auffinden können; welches jedoch von der verschiedenen Vertheilung des Metalls darin herrühren kann. Ich muſs jedoch anführen, daſs es von derselben Mineralstufe war, die zu der Untersuchung selbst angewandt worden war, durch die man bis zu $10\frac{1}{2}$ pC. vom Gewicht des Erzes Platina darin gefunden hatte.

Quecksilber davon aus. Man kannte es lange in Amerika, und versuchte es zur Metallarbeit anzuwenden, ehe es in Europa bekannt wurde. Man sahe es als eine Art von Silber an, und nannte es deswegen Platina, welches das Diminutiv von Plata, Silber, ist. Es wurde 1741 vom Engländer Wood nach Europa gebracht, und wurde nachdem von einem spanischen Mathematiker, Antonio de Ulloa, näher beschrieben. Es ward zuerst als ein eigenes Metall bestimmt von Scheffer, in den Abhandlungen der schwedischen Academie der Wissenschaften fürs Jahr 1752, und ein Paar Jahre darauf vom Engländer Lewis in den Philosophical Transactions.

Der Platinasand ist ein mechanisches Gemenge von mehreren Stoffen; er enthält nämlich: *a)* die eigentlichen Platinakörner, deren specifisches Gewicht bis 17,7 geht, und welche Platina, Iridium, Rhodium, Palladium und Osmium, nebst etwas Kupfer und Blei, enthalten; *b)* die noch schwerern Körner, die Iridium und Osmium enthalten, und deren ich beim Osmium erwähnt habe; *c)* Körner von gediegenem Golde; *d)* Eisenerz, theils Titaneisen und theils Chromeisen; und *e)* kleine Hyazinthen und andere eingemengte Steinkörner. Das Gold ist gewöhnlich durch einen Amalgamationsprozeſs abgeschieden, ehe das Platina zu uns kommt; das Eisenerz, oder das Titaneisen, wird mit dem Magnet ausgezogen, und das rückständige metallische Pulver wird dann in einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure aufgelöst. Man thut am besten, die eine der Säuren allein zuzugieſsen, z. B. erst die Salzsäure, und darauf die Salpetersäure in kleinen Portionen zuzusetzen, je nachdem sie zersetzt wird; denn das Erz wird nur langsam aufgelöst und hat Digestionswärme nöthig, wobei ein Theil des Salzsäure-Superoxyduls unnützerweise abdampft, wenn die ganze Menge beider Säuren auf einmal zugesetzt wird. Ich habe vorher angeführt, daſs eine Portion Osmiumoxyd bei dieser Gelegenheit verloren geht, wenn man nicht die Auflösung in einer Retorte mit Vorlage macht. Man dampft alle überschüssige Säure ab, oder man sättigt sie

mit kaustischem Natron, und setzt Cyan-Quecksilber (blausaures Quecksilber) hinzu. Die Auflösung wird entweder sogleich, oder erst nach einer Weile dadurch gefällt. Dieser Niederschlag enthält Palladium, wovon ich nachher mehr anführen werde. Er wird abfiltrirt und aufbewahrt. Aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet man das Platina auf die Art ab, daſs man ein wenig Salpetersäure zusetzt, bis sie einen gelinden Ueberschuſs von Säure hat, man tröpfelt dann eine Auflösung von Salmiak hinein, so lange irgend ein Niederschlag geschieht. Dieser Niederschlag ist ein Doppelsalz von Platinaoxyd, Ammoniak und Salzsäure. Er wird mehreremal nach einander abgespühlt, bis das Spühlwasser eine reine gelbe Farbe erhält, wobei man eine kleine Portion Iridium auszieht, welche, des Ueberschusses von Säure ungeachtet, bisweilen mit dem Platina gefällt wird. Es ist in dieser Hinsicht das Beste, die Auflösung verdünnt zu haben. Sie hält zwar dann mehr Platina zurück, denn das gefällte Doppelsalz ist zum geringen Theil in Wasser auflöslich, aber man erhält jedoch die gröſste Masse des Platina's frei von Iridium. Das im Spühlwasser Aufgelöste ist jedoch nicht verloren, sondern es kann durch Abdampfung wieder erhalten werden. Die saure Flüssigkeit, woraus das dreifache Salz niedergeschlagen ist, enthält viel Platina, Rhodium und Iridium, nebst Eisen, Kupfer und Blei; und sie setzt beim Abdampfen glänzende, kleine Krystalle ab, deren Farbe vom Orangengelben zum Zinnoberrothen variit, je nachdem sie mehr oder weniger Iridium enthalten. Man erhält daraus das Platina frei vom Iridium, wenn die Metalle mit Zink ausgefällt werden, und das Metall mit Salpetersäure zuerst von Blei und Kupfer gereinigt, und das Platina nachher in Königswasser aufgelöst wird, wobei ein Theil Iridium unaufgelöst zurückbleibt. Die rückständige Auflösung wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, wobei sich das aufgelöste Iridium zu Boden setzt. Es wird darauf dreimal so viel an Gewicht, wie das aufgelöste Metall beträgt, Kochsalz zugesetzt, und die zur Trockne abgedampfte Masse wird mit Alkohol behandelt, welcher ein Doppel-

salz von Platinaoxyd und Natron auflöst, und ein ähnliches Doppelsalz von Rhodiumoxyd und Natron unaufgelöst zurückläſst, dessen Behandlung ich beim Rhodium anführen werde.

Das Doppelsalz von Salzsäure, Platinaoxyd und Ammoniak, ist in seinem reinen Zustande schön citronengelb, ohne im geringsten ins Ziegelfarbige zu spielen, welches die Anwesenheit einer geringen Portion von Iridium oder Palladium anzeigt. Man erhält das Metall daraus durch Brennen in einer Retorte, wobei das Salz zerlegt wird, aber bei welcher Operation die Dämpfe des salzsauren Ammoniaks eine Portion Platinasalz mitführen, welches im Hals der Retorte und in der Vorlage gesammelt werden kann. Das Metall bleibt in der Retortkugel als eine schwammige, weiche, zusammenhängende, graue Masse zurück, die in der Berührung mit dem Glase ein silberglänzendes, ziemlich dickes Metallhäutchen bildet. Aus dem Doppelsalze mit Natron erhält man auch reducirtes Platina, aber es fordert einen weit heftigeren Feuersgrad, und bleibt groſsen Theils bei einer schwächeren Glühhitze unverändert.

Descotils hat eine andere Methode zum Ausziehen des Platina's aus dem Erze angegeben. Man setzt 1 Theil Platinasand zu 4 Theilen geschmolzenen Zink, wobei beide sich verbinden, während daſs sich das Gemenge erhitzt. Die zusammengeschmolzene spröde Metallmasse wird zum feinen Pulver gerieben, wornach das Zink mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen wird. Es läſst dann das Platina in einem porösen Zustande zurück, wobei es vom Königswasser leicht angegriffen, und aus welchem es auf vorher angeführte Art niedergeschlagen wird. Der Zweck bei dieser Methode ist, die theuren Säuren, Salpetersäure und Salzsäure, zu ersparen, die sonst in so groſser Menge gegen das Platinaerz angewandt werden müssen; aber man erreicht denselben Vortheil, ohne alle Umgänge, durch Beachten dessen, was ich vorher angeführt habe, und Descotils Operation hat auſserdem das Unvortheilhafte, daſs mehr Iridium in die Auflösung eingeht.

Das erhaltene Metall ist jedoch nicht in zusammenhängender Masse, und es ist noch nicht gelungen, es für sich anders zusammenzuschmelzen, als im Focus grofser Brenngläser, wo es ziemlich leicht fliefst, ohne jedoch, so wie Gold und Silber, abzudampfen, oder vor einem Strahl von Sauerstoffgas auf Kohle.

Man hat mehrere Methoden, um die schwammige Metallmasse in ein zusammenhängendes, geschmeidiges Stück zu bringen; sie sind jedoch alle mit Schwierigkeiten verknüpft und fordern zu ihrem Gelingen sehr viel Geschicklichkeit in der Arbeit.

Die älteste und am meisten angewandte ist das Platina mit Arsenik zu schmelzen. Man mischt 3 Theile, am besten reines Platina, 6 Theile arsenichte Säure und 2 Theile Pottasche zusammen, und legt ein wenig davon nach und nach in einen geräumigen Tiegel, den man bis zur völligen Weifsglühhitze vorher erhitzt hat. Die Masse schmilzt mit Aufbrausen, es entwickelt sich kohlensaures Gas, und die arsenichte Säure wird in Arseniksäure umgeändert, die sich mit dem Kali verbindet, und in Metall, welches mit dem Platina eine Verbindung eingeht; durch diese Legirung wird das Metall schmelzbar. Man erhält einen gut geflossenen König, den man nachher in einem Tiegel mit flachem Boden umschmilzt, wobei man ihn mit einer neuen Mischung von arsenichter Säure und Kali bedeckt. Man hat dabei die Absicht, das Platina mit einer gröfseren Menge Arseniks zu versetzen, und ihm die Form eines Kuchens, der so dünn als möglich sein mufs, zu geben. Man hat gefunden, dafs, je mehr Arsenik sich mit dem Platina verbindet, desto sicherer die Operation gelingt. Der erhaltene Kuchen wird jetzt in der Muffel eines Probierofens schräge eingesetzt, und so lange erhitzt, bis der Arsenik sich zu verflüchtigen anfängt; man behält nachher dieselbe Temperatur bei, mit der Vorsicht, dafs der Kuchen nicht bis zum Schmelzen erhitzt wird, wodurch die Operation verdorben werden würde. Man setzt die Röstung 6 Stunden lang fort, nimmt dann den Kuchen heraus und taucht ihn sogleich in Oel. Er saugt

dann das Oel in die, vom weggebrannten Arsenik offen gelassenen Poren ein; man nimmt ihn wieder heraus und hält ihn 6 Stunden in einer Temperatur, wobei das Oel allmählig zersetzt wird, und wenn der Kuchen nicht mehr raucht, wird er im stärksten Feuer, das man geben kann, erhitzt. Das Arsenik verflüchtigt sich dann als Metall. Man reinigt darauf das Platina mit etwas Königswasser, und die in den Poren eingezogene Säure wird mit destillirtem Wasser ausgekocht. Es wird darauf zur höchst möglichen Glühung gebracht und zusammengeschmiedet, wobei die Poren durch erneuerte Glühungen und oft wiederholtes Hämmern verschwinden. Hat man auf einmal mehrere Kuchen, so können sie bei dieser Gelegenheit zusammengeschweifst werden.

Jeanetty, ein Goldarbeiter in Paris, hat das Platina auf diese Art schmiedbar und zusammenhängend gemacht, jedoch mit dem Unterschied, dafs er die fremden Metalle nicht entfernte, sondern rohes Platinaerz unmittelbar anwandte; es ist also einleuchtend, dafs seine Platinageräthschaften kein reines Platina enthalten.

Eine andere Methode ist von Mussin-Puschkin vorgeschlagen. Man verbindet Platina mit Quecksilber, prefst das überflüssige Quecksilber aus und glüht das Amalgama in einer Art von Kohlentiegel, worauf man das rückständige Skelett zusammenprefst, so wie das Quecksilber verfliegt.

Knight hat vorgeschlagen, in einem kegelförmigen Tiegel von feuerfestem Thon, gereinigtes Platina, so wie man es aus dem Doppelsalze mit Ammoniak erhält, der heftigsten Hitze, die man hervorzubringen vermag, auszusetzen und es darauf im Tiegel selbst mit einem kegelförmigen Pistill, der gerade im Inneren des Tiegels pafst, zusammenzuschmieden. Ich weifs nicht, ob dieser Vorschlag jemals im Grofsen ausgeführt worden ist. Ridolfi schmilzt den Platinasand mit der Hälfte seines Gewichts Blei zusammen, welches in Wasser gegossen, zum Pulver gerieben, mit gleichem Gewicht Schwefel gemischt und während 10 Minuten in einem bedeckten hessischen

Tiegel in der Weiſsglühhitze geschmolzen wird. Man erhält dann unter einer schlackigen Decke eine spröde Metallmasse, die mit ein wenig Blei umgeschmolzen wird, wobei sich Schlacke wieder absetzt und man eine Legirung von Blei und Platina erhält. Diese Legirung wird zum Weiſsglühen gebracht, und, während sie noch heiſs ist, mit einem heiſsen Hammer auf einem heiſsen Amboſs geschmiedet, wobei das Blei ausfliesst und das hiedurch gereinigte Platina zusammengeschlagen wird. Diese Angabe bedürfte indeſs doch einer Bestätigung.

Die zuverlässigste aller Methoden ist gewiſs die von T. Cock angegebene: Nachdem man Platinasalmiak geglüht und das reducirte Metall erhalten hat, bringt man es in einer parallelepipedischen Form unter eine Münzpresse und giebt einen starken Schlag darauf, wornach man es wiederum glüht und die Zusammenpressung erneuert, bis das Metall hinlänglichen Zusammenhang erhalten hat; es wird zuletzt mit einem Hammer zusammengeschlagen. Bei allem diesen ist es doch nöthig, daſs das Metall rein sei und nichts Fremdartiges in seinen Zwischenräumen enthalte, weil der geringste Rückstand im Metall, wenn es nach der Verarbeitung geglüht wird, eine Menge Blasen verursacht, die, wenn man es zu Tiegeln anwendet, diese gänzlich unbrauchbar machen. Wollaston in England war der Erste, der die Kunst erfand, das Platina ohne Arsenik schmiedbar zu machen; aber er hat die Art es zu bewerkstelligen nicht bekannt gemacht, sondern diese Operation für seine Rechnung ausgeführt und das geschmeidige Platina darauf in den Handel geliefert. — Bréant folgt der von Cock angegebenen Verfahrungsart, das Platina schmiedbar zu machen.

Leithner hat auf die Art Gefäſse von Platina verfertigt, daſs er Platinasalmiak zum äuſserst feinen Pulver rieb und mit Kochsalz, das eben so fein pulverisirt war, genau mischte; er glühte dann die Masse, ohne sie jedoch zu schmelzen. Das Salz wird darauf mit Wasser ausgelaugt und läſst das Platina als das feinste Pulver zurück,

dessen Zusammenbacken durch die Dazwischenkunft der Salzkörner gehindert war; dieses Pulver wird mit Terpenthinöl gemischt und auf Formen, die von Holzkohlen gemacht sind, gestrichen. Nachdem der Ueberzug wohl getrocknet ist, legt man einen anderen darauf, und fährt damit fort, bis daſs er eine hinreichende Dicke erhalten hat, da das Ganze in der heiſsesten Stelle des Porzellanofens eingesetzt wird. Die Form verbrennt und der Ueberzug schweiſst zusammen, und kann darauf durch vorsichtiges Hämmern gehörige Festigkeit erhalten. Man erhält auch geschmeidiges Platina, wenn das Metallpulver, feucht, in einen Tiegel eingepreſst und in einen Porzellanofen eingesetzt wird. Wenn es herauskommt, ist es zusammenhängend genug, um in der Rothhitze gehämmert werden zu können und seine völlige Consistenz zu erhalten. Ich habe, nach Leithners Vorschrift, Löcher an Platinatiegeln wieder dadurch zurecht gemacht, daſs sie mit dem Firniſs gefüllt und die trockene Masse vor der Flamme von Sauerstoffgas geschweiſst und von Zeit zu Zeit gehämmert wurde.

Fox hat vorgeschlagen, das reine Platina mit Antimon zusammenzuschmelzen und darauf das Antimon auf gewöhnlichem Wege abzutreiben; das Platina bleibt alsdann als ein Klumpen zurück, der geschmiedet werden kann.

Das Platina, so wie wir es bisher aus den Händen der Arbeiter erhalten haben, ist ein sehr geschmeidiges Metall, von einer weiſsgrauen Farbe, zwischen Silber und Zinn. Es kann zu einem Drathe von $\frac{1}{1940}$ Zoll ausgezogen und zu dünnen Blechen ausgeschlagen werden. Seine Härte ist zwischen der von Kupfer und Eisen, und ein Drath, von 0,89 Linien an Durchmesser, trägt eine Last von 255 Pfund, ehe er zerreiſst. Es läſst sich in unseren Oefen nicht schmelzen, aber es kann so wie Eisen zusammengeschweiſst werden, obgleich auch dieses strenge Hitze erfordert. Das specifische Gewicht ist, nach seiner ungleichen Reinheit, ungleich ausgefallen, und ist für absolut reines Platina gewiſs noch unbestimmt. Man hat je-

doch das des bearbeiteten zwischen 21 und 23 gefunden. Es ist also der schwerste aller bekannten Körper.

Das Platina hat wenig Verwandtschaft zum Sauerstoff. Es oxydirt sich weder an der Luft noch im Sauerstoffgas, bei welcher Temperatur es auch sein mag, und seine Oxyde werden gewöhnlich, noch ehe sie glühen, reducirt. Aber wenn ein Platinadrath vor der Flamme von Sauerstoffgas oder mit dem Newmanschen Gebläse geschmolzen wird, wirft er Funken, welche denjenigen von brennen dem Eisen ähneln. Es ist jedoch ungewifs, ob dieses nicht eher ein mechanisches Herumwerfen des kochenden Metalls, als eine Verbrennung ist. Die einzige Art es mit Sauerstoff zu verbinden, ist, es in ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure aufzulösen. Es oxydirt sich ebenfalls, obgleich nur unvollständig, wenn es mit kaustischem Kali oder mit Salpeter geschmolzen wird, und bildet dann eine graugrüne Masse, die mit schwarzer oder schwarzgrüner Farbe in Wasser aufgelöst wird. In der elektrischen Säule wird es nicht oxydirt. Es hat zwei mit Sicherheit bekannte Oxydationsstufen, Oxydul und Oxyd.

a) Das Oxydul erhält man, wenn salzsaures Platinaoxydul bei gelinder Wärme mit einer Lauge von kaustischem Kali digerirt wird. Es wird dann als ein kohlenschwarzes Pulver abgeschieden. Ein Theil des Oxyduls löst sich in der überschüssigen Lauge mit schwarzer oder schwarzgrüner Farbe auf, und kann daraus durch Schwefelsäure ausgefällt werden, und ein zweiter Theil wird zerlegt, wenn man die Lauge stark erhitzt, wobei es Oxyd bildet, welches sich auflöst, und metallisches Platina. Es enthält Wasser, und giebt, wenn es in einer Retorte erhitzt wird, Wasser und Sauerstoffgas. Mit brennbaren Stoffen, bis nahe zum Glühen erhitzt, verpufft es schwach. Es wird nur langsam in Säuren aufgelöst. Die mehrsten zersetzen es in Oxyd, welches aufgelöst wird, und in Metall. 100 Th. Platina nehmen darin 8,225 Th. Sauerstoff auf, oder das Oxydul besteht aus 92,40 Th. Metall und 7,60 Th. Sauerstoff.

b) Das Oxyd ist bisher, in seinem isolirten Zustande, beinahe unbekannt gewesen, weil man es immer aus salzsauren Auflösungen hat niederschlagen wollen, wobei man ein basisches Doppelsalz von gelber Farbe erhält, welches man als ein reines Oxyd angesehen hat. Um das reine Oxyd zu erhalten, muſs man schwefelsaures Platinaoxyd mit salpetersaurer Baryterde zersetzen, filtriren, und mit kaustischem Kali oder Ammoniak niederschlagen, wobei nur die Hälfte des Oxyds niedergeschlagen werden darf, weil das sich nachher Abscheidende ein basisches Salz ist, welches im Trocknen eine weiſse Farbe annimmt. Das Oxyd wird als ein helles, gelbbraunes, voluminöses Pulver niedergeschlagen, welches im Trocknen unbedeutend dunkeler wird, wobei es eine Rostfarbe erhält und dem Eisenoxydhydrat sehr ähnelt. Dieser Niederschlag ist das Hydrat des Oxyds. In einer Retorte erhitzt, wird es dunkelbraun oder beinahe schwarz und giebt Wasser ab. Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt und entwickelt Sauerstoffgas. Das Platinaoxyd ist eine äuſserst schwache Base, die mit anderen Säuren, als der Salzsäure, nur mit Schwierigkeit verbunden werden kann, und die sich dagegen mit den Salzbasen sehr leicht verbindet; es steht also auf der Grenze zwischen den Säuren und den Basen. Das Oxyd wird in bedeutender Quantität, sowohl von kaustischen als von kohlensauren Alkalien aufgelöst, und es verbindet sich mit Kalkerde, Strontianerde und Baryterde, wenn die Auflösungen dieser Erden in Wasser, in groſsem Ueberschuſs, mit einem auflöslichen Oxydsalze versetzt werden, wobei die Verbindung als ein hellgelbes Pulver gefällt wird. Dieses Pulver läſst sich durch Glühen zersetzen, und läſst die Erde frei, oder kohlensauer und das Metall reducirt, zurück. Schlägt man das Oxyd mit Ammoniak nieder, so verbindet es sich mit einer Portion des Alkali, und wenn es erhitzt wird geräth es in eine Art von partieller Verpuffung, wobei es einen schwarzen, ruſsigen Rauch ausstöſst, ohne daſs sich die Masse deswegen entzündet. Edmund Davy hat angegeben, daſs, wenn schwefelsaures Platinaoxyd mit kaustischem Ammoniak nie-

dergeschlagen und der Niederschlag mit kalihaltigem Wasser gekocht wird, um die Schwefelsäure auszuziehen, man ein Knallplatina erhält, welches an Heftigkeit der Verpuffung dem Knallgolde nicht nachsteht. Es bildet, gewaschen und getrocknet, ein dunkelbraunes Pulver, welches leichter als Knallgold ist, und welches bei + 214° explodirt; die Explosion geschieht doch weder durch Stoſsen noch durch Reiben. Es leitet nicht die Elektricität, und explodirt also nicht vom elektrischen Funken. Es wird von der Schwefelsäure mit dunkeler Farbe aufgelöst. Vom Ammoniakgase wird es nicht verändert. Salzsaures Gas sowohl, wie dessen Superoxydul, verwandelt dieses Oxyd in Platinasalmiak, wenn es darin erhitzt wird. In der Luft wird es nicht verändert. 100 Theile Platina nehmen 16,45 Theile Sauerstoff auf, oder das Oxyd besteht aus 14,13 Theilen Sauerstoff und 85,87 Theilen Platina; das Metall ist also mit der doppelten Menge des sich im Oxydul befindlichen Sauerstoffs verbunden.

Edmund Davy giebt an, daſs, wenn Knallplatina mit Salpetersäure behandelt und das Gemenge mit Behutsamkeit erwärmt wird, die Säure das Ammoniak auszieht und ein dunkelgraues Oxyd zurückläſst, welches 82,5 pC. vom Gewicht des Knallplatina ausmacht, und beim Glühen 73,75 Theile Platina giebt. 100 Theile Platina wären dann darin mit 12 Th. Sauerstoff verbunden, welches ungefähr $1\frac{1}{2}$mal so viel ist, als das Platina im Oxydul aufnimmt; dieses Oxyd würde also gerade zwischen den vorherbeschriebenen Oxyden liegen. Bei einigen Versuchen, die ich angestellt habe, um auszumitteln, ob ein solches Platinaoxyd existirt oder nicht, behandelte ich Platinapulver mit kaustischem Kali in der Rothglühhitze in einem offenen Gefäſse. Das Metall wurde davon völlig oxydirt. Die Masse wurde in Wasser aufgelöst, wovon ein Theil des Oxyds aufgenommen wurde. Es ward mit Salpetersäure niedergeschlagen. Dieses Oxyd gab 72,6 pC. Metall, 18,4 pC. saures Wasser und 9 pC. Sauerstoff; und es sind darin 100 Th. Metall mit 12,38 Th. Sauerstoff verbunden. Das im Alkali unauflösliche Oxyd war dasselbe

Oxyd

Oxyd mit einer Portion Kali verbunden, welches mit Salpetersäure ausgezogen werden konnte; es enthält jedoch nach dieser Operation immer sowohl Salpetersäure, als Wasser. Es scheint also, als würde durch die Mitwirkung der Alkalien wirklich ein intermediäres Oxyd bei dem Platina gebildet, eben so wie wir es bei Iridium und Rhodium finden werden; ich habe jedoch nicht Gelegenheit gehabt, die hier angegebenen Versuche zu wiederholen; ich kann also das hier Angeführte nur als eine Veranlassung, dieses noch weiter zu untersuchen, ansehen. Ich habe Davy's Knallplatina in concentrirter Salzsäure aufgelöst, und gefunden, dafs es zur Ausfällung des Platina's eben so viel Quecksilber erfordert, als wenn es aus gewöhnlichem salzsauren Platinaoxyd gefällt wird, woraus erhellt, dafs das intermediäre Oxyd sich nicht darin befindet.

Mit Schwefel verbindet sich das Platina sowohl auf dem nassen als auf dem trockenen Wege. Um diese Verbindung auf dem nassen Wege zu erhalten, mufs man eine Auflösung von salzsaurem Platinaoxyd mit Hydrothionalkali niederschlagen. Es wird dann als ein schwarzes Pulver abgeschieden, welches man mit kochendem Wasser waschen, gut auspressen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknen mufs. Wenn man das noch nasse Schwefelplatina auf ein Papier zum Trocknen legt, so wird der Schwefel allmählig zu Schwefelsäure oxydirt, die das Papier schwärzt und verbrennt; und wird die Säure weggewaschen, so fährt das Pulver fort, sich auf diese Weise zu zersetzen. Die Zersetzung nimmt ihren Anfang, wenn das Pulver anfängt ein trocknes Ansehen zu erhalten. Dieses ist ein sehr ungewöhnliches Verhalten, und man sollte glauben, dafs der Niederschlag eigentlich hydrothionsaures Oxyd wäre, aber es giebt, nach dem Trocknen in einer Retorte, kein Wasser, wenn es erhitzt wird, und wenn man das in der Luft Getrocknete destillirt, giebt es so wenig Wasser, dafs es nur der zerfliefsenden Säure angehört haben kann. Schwefelplatina wird in Hydrothionalkali mit dunkeler Farbe aufgelöst; und leitet man Schwefelwasserstoffgas durch eben ge-

fälltes Schwefelplatina, so verbindet es sich damit und wird hellbraun. In der Luft verfliegt das Schwefelwasserstoffgas wieder und die Masse wird schwarz. Wird es in einem Destillationsapparate erhitzt, so giebt es bei angehender Glühhitze die Hälfte seines Schwefels ab, und wird Schwefelplatina im Minimum. Leitet man durch das salzsaure Oxydsalz Schwefelwasserstoffgas, so erhält man einen Niederschlag, der aus salzsaurem Oxydul und Schwefelplatina zusammengesetzt ist, und welcher stellenweise verpufft, wenn man ihn zu rösten versucht. Auf dem trockenen Wege erhält man Schwefelplatina am leichtesten, wenn Platinasalmiak mit Schwefel gemischt und zum Verjagen des Salmiaks und des überschüssigen Schwefels in Destillationsgefäſsen erhitzt wird, wobei sich das Metall mit Schwefel im Maximum verbindet. Bei einer vermehrten Hitze entweicht ein Theil davon, und es bleibt Schwefelplatina im Minimum zurück. Beide sind grau, pulverförmig, und geben einen metallischen Strich. Durch Glühen werden sie leicht zerstört und geben reines Platina. Diese beiden Schwefelungsstufen entsprechen den beiden Oxyden, und 100 Theile des Metalls nehmen in ersterem 32,8, und im Letzteren 16,4 Theile Schwefel auf.

Mit Phosphor verbindet sich das Platina leicht unter denselben Umständen, wie mit dem Schwefel. Es wird dabei spröde und leicht schmelzbar. Man verdirbt oft Platinatiegel, wenn phosphorsaure Salze bei einer höheren Temperatur darin behandelt werden und eine Kohle zufällig hineinfällt. Phosphorplatina ist silberweiſs, hart, krystallinisch im Bruch und schmilzt leichter als Silber. Ed. Davy giebt an, daſs man Platina mit Phosphor im Maximum verbunden erhält, wenn Platinasalmiak, mit Phosphor gemengt, erhitzt wird, und daſs man dieselbe Verbindung im Minimum bekommt, wenn das Platina, in Pulver und mit Phosphor gemischt, im luftleeren Raume erhitzt wird. Im ersten Fall würde es 30, und im letzteren 17,5 pC. Phosphor enthalten. Aber diese ungleichen Proportionen hängen von der Temperatur ab, und können nicht als bestimmte Verbindungen angesehen werden.

Er glaubt gefunden zu haben, daſs die Krystallform des geschmolzenen Phosphorplatina's cubisch sei. Pelletier schlug vor, sich bei der Bearbeitung des Platina des Phosphors so zu bedienen, wie ich es vom Arsenik erwähnt habe.

Man glaubte eine Zeit, nach Collet Descotils Angabe, daſs sich das Platina mit Kohlenstoff verbinden könne und es dadurch leichter schmelzbar werde. Er fand, daſs es bis 3 pC. Kohlenstoff enthalten könne. Aber Boussignaut hat gezeigt, daſs es nicht mit Kohlenstoff, sondern mit Silicium verbundenes Platina sei. Collet Descotils Angabe veranlaſste mich den Vesuch zu machen, geschmeidiges Platina dadurch zu bereiten, daſs ich es, mit Kohlenpulver gemengt, schmelzte, und die Kohle nachher in offener Luft zu verbrennen versuchte, nach demselben Princip, wie man geschmeidiges Eisen bereitet; dieſs gelang jedoch nicht. Das Platina wurde zwar zum Schmelzen gebracht, aber es ward nie geschmeidig. Boussignaut's Angabe veranlaſste mich darauf, das Kohlenstoffplatina zu untersuchen, und ich fand dann, daſs es in höchstem Grade mit Silicium verbunden war, so daſs es sich bei der Auflösung in Königswasser bald mit einer so dicken Rinde von Kieselerde bedeckte, daſs die Auflösung davon gehemmt wurde. Es hatte dieses Silicium aus der Asche der zugesetzten Kohlen aufgenommen. Obgleich es glaublich ist, daſs Platina mit einer Portion Kohlenstoff verbunden werden kann, so ist doch dasjenige, was man allgemein dafür angesehen hat, die Verbindung des Platina mit Silicium. Boussignaut fand, daſs man das Platina mit kieselfreien Kohlen nicht zum Schmelzen bringen kann.

Platina verbindet sich leicht mit den mehrsten Metallen. In richtigen Proportionen gemengt, verbindet es sich mit mehreren unter diesen, mit einer oft sehr intensiven Feuer-Erscheinung. Fox fand, daſs, wenn man Platina mit Zinn, Antimon, Zink oder Blei zusammenschmilzt, sich das Gemenge zum völligen Weiſsglühen erhitzt. Werden Bleche von Blei und Platina zusammenge-

rollt, und in dem einen Ende zum Glühen gebracht, erhitzt sich die Masse in dem Augenblicke der Verbindung, so daſs sie herumgeworfen wird. Das Platina hat groſse Verwandtschaft zum Kalium, welches bei einer höheren Temperatur davon aufgenommen wird. Wenn man die Legirung mit Wasser behandelt, werden kleine schwarze Schuppen abgeschieden, die, nach Davy, eine Verbindung von Platina mit Wasserstoff sind. Es verbindet sich leicht mit Arsenik. Man braucht nur arsenichte Säure auf weiſsglühendes Platina zu werfen, so verbinden sich beide und flieſsen zu einer metallischen Legirung zusammen. Mit Antimon giebt Platina eine harte, spröde und feinkörnige Metallmasse, woraus der gröſste Theil des Antimons in Feuer weggebrannt werden kann. Mit Zink schmilzt es zu einem sehr leichtflüssigen, blaugrauen Gemenge zusammen, welches so spröde ist, daſs es leicht pulverisirt werden kann. Das Zink wird bei einer höheren Temperatur verbrannt, aber der ganze Zinkgehalt kann, wegen der Schwerschmelzbarkeit der rückständigen, weniger zinkhaltigen Masse, auf diese Art nicht abgeschieden werden. Zinn giebt mit Platina ein hartes, sprödes und grobkörniges Gemenge. Ein geringer Zusatz von Platina ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Zinns zu vermindern. Mit Kobalt kann es auch zusammengeschmolzen werden. Platina verbindet sich sehr leicht mit dem Blei; man braucht nur geschmolzenes Blei in einen Platinatiegel zu gieſsen, so löst es während der Abkühlung eine gute Portion des Tiegels auf. Mit Wismuth kann es auch zusammengeschmolzen werden, und aus diesen beiden Metallen kann man durch Saigerung einen Theil des Platina abscheiden. Mit Kupfer verbindet sich das Platina leicht. Eine Mischung von gleichen Theilen ist hellroth und ungeschmeidig; $\frac{1}{26}$ Platina giebt dem Kupfer eine rosenrothe Farbe und einen feinkörnigen Bruch. Das Gemenge ist geschmeidig und hält sich besser in der Luft, als reines Kupfer. Das geschmiedete Platina wird nicht von Quecksilber angegriffen, aber das nach der Zersetzung des Doppelsalzes mit Ammoniak zurückbleibende, verbindet sich

bei einer etwas erhöheten Temperatur leicht damit, wobei die Masse sich erhitzt. Das Amalgama ist butterähnlich, zähe und wird allmählig härter. Mit Silber schmilzt das Platina zu einer schwerflüssigen Mischung, die die Geschmeidigkeit des Silbers bedeutend verloren hat, und die durch Saigerung zum Theil zersetzt werden kann. Ein geringer Zusatz von Platina giebt dem Silber mehr Festigkeit, aber schon 7 pC. macht es weniger streckbar und benimmt dem Silber einen Theil seiner weiſsen Farbe. Wenn die Einmischung von Platina mehr als 5 pC. ausmacht, so treibt das Silber bei der Kapellirung wenig oder schwach und blickt gar nicht. Wenn die Legirung von Platina und Silber durch Salpetersäure aufgelöst wird, ist Platina immer der Auflösung in dem Grade beigemengt, daſs wenn man platinahaltiges Gold scheiden will, Silber zugesetzt wird, und bei der Ausziehung dieses Metalls mit Salpetersäure sich auch das Platina auflöst.

Platinasalze.

Das Platina giebt zwei Reihen von Salzen, die beide nur wenig bekannt sind; besonders aber ist unsere Kenntniſs der Oxydulsalze nur unbedeutend. Die Salze dieses Metalls zeichnen sich durch ihre Eigenschaft aus, von Blutlauge nicht niedergeschlagen zu werden, und dadurch, daſs sie sich von den meisten Metallen, sogar vom Silber, metallisch niederschlagen lassen.

Die Oxydulsalze scheinen alle eine dunkele Farbe, zwischen schwarzbraun und grün, zu haben, und sie geben einen schwarzen oder schwarzbraunen Niederschlag von Oxydul, wenn sie mit kaustischen Alkalien behandelt werden. Schwefelsaures Platinaoxydul erhält man, wenn eine Auflösung des Oxyduls in kaustischem Kali mit Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit abgegossen und das niedergeschlagene Oxydul in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird. Die Auflösung hat eine so dunkelbraune Farbe, daſs sie durch eine sehr unbedeutende Menge des Salzes undurchsichtig ist. Mit Wasser verdünnt, nimmt sie eine rothe Farbe an, und scheint mit der Zeit in Oxyd-

salz verwandelt zu werden. Salpetersaures Platinaoxydul erhält man, wenn man das Oxydul in einer verdünnten, farbenlosen Salpetersäure auflöst. Die Auflösung ist der vorhergehenden an Farbe ähnlich, und trocknet zur honigdicken, grünlich dunkelbraunen Masse ein, worin sich das Oxyd auf Kosten der Säure allmählig bildet, wenn diese etwas überschüssig zugesetzt war. Salzsaures Platinaoxydul erhält man, wenn das salzsaure Oxydsalz zur Trockne abgedampft, pulverisirt und in einer Schale von Porzellan auf einer Sandkapelle der Hitze des geschmolzenen Zinns ausgesetzt wird, wobei man es von Zeit zu Zeit umrührt. Es entweicht dabei Salzsäure-Superoxydul oder Chlor, und es bleibt zuletzt ein grünlichgraues Pulver zurück, welches unter fortgesetzter Hitze nicht weiter verändert wird. Dieses Pulver ist das salzsaure Oxydulsalz; es ist in Wasser unauflöslich und läſst sich nicht mit Wasser benetzen. Von kochender Schwefelsäure oder Salpetersäure wird es nicht zerlegt, aber es wird zum Theil in kochender concentrirter Salzsäure aufgelöst, wobei die Auflösung eine eigene rothe Farbe annimmt, die derjenigen des Oxydsalzes nicht ähnlich ist. Diese Auflösung enthält jedoch bloſs das Oxydulsalz. Sie wird von kaustischem Alkali mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. In der Glühhitze wird es zersetzt; es entweicht Salzsäure-Superoxydul ohne Spur von Wasser, und es giebt 0,733 Theile Metall. Essigsaures Platinaoxydul erhält man, wenn das nasse Oxydul in Essigsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist grünlich und trocknet zur dunkelbräunlichen, grünen Masse ein, die, mit einem Rückstand von etwas Oxydul, in Wasser wieder aufgelöst wird.

Die Oxydsalze zeichnen sich durch eine rothe oder rothbraune Farbe aus, die in der Auflösung orangegelb ist. Sie werden von salzsaurem Kali und von salzsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Sie geben mit den meisten Alkalien und Erden Doppelsalze, die von mehr Alkali oder Erde nicht zersetzt werden. Von Eisenoxydulsalzen werden sie nicht niedergeschlagen, wenn nicht eine

Auflösung von Quecksilber zugesetzt wird, und dann ist der Niederschlag eine Verbindung von Platina und Quecksilber. Von salzsaurem Zinnoxydul werden sie mit rothbrauner Farbe, und von Hydrothionalkali mit schwarzer oder brauner Farbe gefällt. Eisenfreies blausaures Alkali schlägt sie nicht nieder. Phosphor und die meisten Metalle scheiden das Platina in metallischer Form ab.

Schwefelsaures Platinaoxyd erhält man, wenn auf nassem Wege bereitetes Schwefelplatina in rauchender Salpetersäure aufgelöst und die überschüssige Säure bei gelinder Wärme abgedampft wird. Man erhält es auch, wenn eine Auflösung von Platina in Königswasser zur Trockne abgedampft, in ein wenig Wasser aufgelöst und mit einer zum Verjagen der Salzsäure hinreichenden Menge Schwefelsäure gemischt wird, wornach man es aufs Neue zur Trockne abdampft. Das trockene Salz ist beinahe schwarz, und die Auflösung ist dunkelbraun. Edmund Davy giebt an, daſs dieses Salz vom Salmiak nicht zersetzt wird, wenn sie nicht zusammen bis zur Trockne abgedampft werden, und daſs, wenn die Auflösung dieses Salzes mit Alkohol gemischt und damit eine Weile gekocht wird, ein schwarzer Stoff sich niederschlägt, und die Auflösung farbenlos oder nur ein wenig gelblich wird. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gewaschen, bis er nicht mehr als Säure reagirt, und wird darauf im Wasserbade getrocknet. Es ist ein feines, schwarzes und fürs Gefühl weiches Pulver, welches die Finger schwärzt und keinen Geschmack, aber einen schwachen, ätherartigen Geruch hat. In der Luft wird es nicht verändert. Beim Erhitzen wird es mit Zischen zerstört, bringt ein rothes Feuer hervor und giebt metallisches Platina. Es wird von Salzsäure, aber von keiner andern Säure aufgelöst. Von Ammoniak wird es mit der Zeit in Knallplatina verwandelt. Durch kaustisches Alkali wird es nicht verändert. Seine am meisten ausgezeichnete Eigenschaft ist, daſs es, wenn die geringste Menge davon einen mit Alkohol benetzten Körper trifft, ein wenig aufbraust, zu glühen an-

fängt, und damit so lange fortfährt, als noch etwas vom Alkohol übrig ist; aus derselben Ursache, weswegen der Platinadrath in H. Davy's Nachtlampe glüht. (Siehe den dritten Theil Art. Lampe.) Wenn dieses Pulver noch vor dem Trocknen mit Spiritus übergossen wird, so zersetzt es sich langsam mit Entwickelung von Essigdämpfen. Nach Döbereiner wird dabei der Sauerstoff der Luft eingesogen, der Alkohol verwandelt sich dann in Essigsäure und in Wasser, und die Platinaverbindung, die Döbereiner für ein Platinasuboxyd ansieht, hält sich unverändert. E. Davy hat sich dieser Eigenschaft zur Einrichtung eines tragbaren Feuerzeugs bedient, wobei ein in Alkohol angefeuchteter Schwamm benutzt wird. Als ich dieses Präparat nachzumachen versuchte, schlug der Alkohol nur schwefelsaures Platinaoxyd nieder. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. E. Davy giebt an, daſs es aus 96,25 Th. Platinametall und 3,75 Th. salpetrichter Säure bestehen solle. Salpetersaures Platinaoxyd kann auf verschiedene Weise erhalten werden: *a)* wenn das Oxyd in Salpetersäure aufgelöst wird; *b)* durch Fällung des schwefelsauren Salzes mit salpetersaurem Baryt; und *c)* wenn salzsaures Platinaoxyd, so lange sich etwas vom Doppelsalze absetzt, mit Salpeter gemengt wird, wornach ein Drittel des Platinaoxyds, mit der Salpetersäure verbunden, in der Auflösung zurückbleibt, die eine honigdicke Masse giebt. Beim Abdampfen bis zur Trockne und beim Wiederauflösen in Wasser, bleibt ein basisches Salz unaufgelöst zurück. Die Auflösung ist dunkelbraun. Salzsaures Platinaoxyd wird erhalten, wenn man die Auflösung in Königswasser abdampft. Es bildet eine rothe Salzmasse, die nach dem Verjagen des Krystallwassers schwarzbraun ist. Seine Auflösung in Wasser hat eine dunkele, gelbbraune Farbe. In Alkohol wird es leicht aufgelöst, und man bedient sich desselben in diesem Zustande, um Kali bei Analysen zu entdecken. Man löst alsdann das salzsaure Salz, dessen Base man entdecken wollte, in Alkohol auf. Enthielt es Kali, so wird ein in Alkohol unauflösliches Doppelsalz niedergeschlagen, sonst erhält

sich die Flüssigkeit klar. Kohlensaures Platinaoxyd scheint nicht zu existiren. Das Verhalten der übrigen Säuren zum Platinaoxyd ist noch nicht untersucht. Es scheint als ließe sich das salzsaure Platinaoxyd ungefähr auf dieselbe Art, wie das entsprechende Goldsalz zersetzen, wenigstens wenn es mit einigen Pflanzensäuren gemischt wird. Nach Coopers Versuchen erhält man, wenn weinsteinsaures Natron mit salzsaurem Platinaoxyd gemischt und das Gemenge beinahe zum Kochen erhitzt wird, einen schwarzen Niederschlag, der nach Cooper nur aus metallischem Platina und Wasser besteht, und der die ausgezeichnete Eigenschaft hat, bei angehender Glühung auf einige Augenblicke Weißglühend zu werden, als wenn es verbrennte, wobei es zu $\frac{1}{8}$ seines ersten Volumens vermindert wird. Wenn dieses Pulver wirklich nur Platina ist, so kann es zu einer näheren Kenntniß dieser sonderbaren Verbrennungs-Erscheinung dienen, die bei so vielen Körpern statt findet.

Doppelsalze.

Die Oxyde des Platina haben eine ausgezeichnete Neigung, mit den meisten Basen Doppelsalze zu geben; wir kennen hauptsächlichst die salzsauren Doppelsalze. Ich werde diejenigen, die man untersucht hat, anführen: Schwefelsäure, Kali und Platinaoxyd bilden ein in Wasser unauflösliches, basisches Doppelsalz, welches man erhält, wenn schwefelsaures Platinaoxyd mit kaustischem Kali gemischt und das Gemenge bis zum Kochen erhitzt wird. Man erhält einen dunkelbraunen Niederschlag, der im Trocknen schwarz wird. Die Säuren verändern ihn nicht; aber er wird von kochender Salzsäure leicht aufgelöst. Er wird weder von Ammoniak, noch von kaustischem Kali verändert, wenn letzteres nicht in sehr concentrirtem Zustande darauf angewandt wird. In der Glühhitze wird er zersetzt. Er enthält nach E. Davy 10,84 pC. schwefelsaures Kali, 10,84 pC. Wasser; das übrige ist Platinaoxyd. Ein ähnliches Salz erhält man auch mit Natron. Es enthält 71,11 Th. schwefelsaures

Natron, 8,73 Th. Wasser und 84,16 Th. Platinaoxyd. Auch Ammoniak giebt unter derselben Bedingung ein ähnliches Salz, welches in Schwefelsäure und Salzsäure auflöslich ist. Es verpufft im Erhitzen schwach und wird durch Kochen mit Kalilauge zu Knallplatina verwandelt. Salzsäure, Kali und Platinaoxyd, werden niedergeschlagen, wenn salzsaures Kali dem salzsauren Oxyd beigemengt wird; es hat eine citronengelbe Farbe und man erhält es zuweilen als Pulver, zuweilen in kleinen, glänzenden Krystallen. In Säuren ist es unauflöslich, aber es wird von kaustischem Kali mit gelber Farbe aufgelöst. In kaltem Wasser ist es etwas auflöslich, mehr in kochendem, aber es läfst sich nicht in Alkohol auflösen; ein Umstand, der bei der Anwendung derselben in analytischen Untersuchungen nicht aufser Acht gelassen werden mufs. Dieses Salz enthält kein Wasser. Es besteht aus 19,45 Th. Kali, 46,77 Th. Platinaoxyd (=40,17 Platina) und 33,78 Th. Salzsäure. Das Platinaoxyd nimmt darin doppelt so viel Säure als das Kali auf. Salzsäure, Natron und Platinaoxyd, geben ein in Wasser und Alkohol auflösliches Salz, welches von mehr zugesetztem Natron nicht niedergeschlagen wird. Dieses Salz enthält 19$\frac{1}{4}$ pC. Krystallisationswasser, welches in der Wärme verjagt werden kann, ohne dafs das Salz zersetzt wird. Das Platinaoxyd nimmt hier, so wie im Vorhergehenden, doppelt so viel Säure als das Natron auf. Es enthält 11,72 pC. Natron und 36,4 pC. Platina. Werden diese Salze einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, so entweicht Salzsäure-Superoxydul oder Chlor; und wenn die Masse mit Wasser übergossen wird, löst sich salzsaures Kali oder Natron auf, und das Platina bleibt zurück. Es ist jedoch dazu eine sehr heftige Weifsglühhitze nöthig, wenn die Zersetzung vollkommen werden soll. Salzsäure, Ammoniak und Platinaoxyd, ist ein in Wasser sehr schwer auflösliches Salz. Es hat eine reine citronengelbe Farbe und wird als ein schweres Pulver niedergeschlagen, wenn eine Auflösung von Platina mit Salmiakauflösung gemischt wird. Hat es ein ziegelfarbiges Ansehen, so enthält es Iridium

und vielleicht Palladium. Diese können durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen werden. Die rothe Auflösung wird, noch heiſs, filtrirt und setzt während der Abkühlung ein zinnoberrothes, krystallinisches Pulver ab; dieſs ist ein mit sehr wenig Platina verbundenes Iridiumsalz. Gieſst man die kalt gewordene saure Flüssigkeit wieder aufs Unaufgelöste und kocht sie aufs Neue, so kann man auf diese Weise das meiste vom Iridiumsalze ausziehen. Wenn das reine Doppelsalz einer gelinden Hitze ausgesetzt wird, die nicht zur Glühhitze geht, so giebt es Salzsäure, Wasser und salzsaures Ammoniak, und wird in ein graugrünes Pulver verwandelt, welches ein Doppelsalz von Salzsäure, Ammoniak und Platinaoxydul ist. Man erhält es auch, während Ammoniak sublimirt, wenn gröſsere Portionen des doppelten Oxydsalzes in einer Retorte zersetzt werden. Es ist in Wasser und in Säuren unauflöslich und wird nicht von kaustischem Kali zersetzt, aber geglüht wird es in Metall, Salzsäure, Wasser und Salmiak zerlegt. Vauquelin erhielt ein anderes auflösliches Doppelsalz, wenn er salzsaures Platinaoxydul mit Salzsäure und salzsaurem Ammoniak behandelte und die rothe Auflösung einer freiwilligen Abdampfung überlieſs, wobei es in vierseitigen Prismen von purpurrother Farbe krystallisirte. Dieses Salz ist in Wasser auflöslich und wird von kohlensaurem Natron in der Kälte nicht niedergeschlagen; aber es entwikkelt sich beim Kochen Ammoniak, und Platinaoxydul wird niedergeschlagen. Wenn das Salz einige Zeit der Luft ausgesetzt wird, nimmt es eine dunkele Farbe an und überzieht sich mit einem glänzenden Metallhäutchen. Schwefelsäure, Platinaoxyd und Baryterde, geben ein mit den vorhergehenden schwefelsauren Doppelsalzen analoges, basisches Doppelsalz. Man erhält es, wenn salzsaure Baryterde zu einer Auflösung von schwefelsaurem Platinaoxyd gesetzt wird, wobei man einen in Wasser unauflöslichen Niederschlag erhält. Es wird in kochendheiſser concentrirter Salzsäure aufgelöst. Von Alkali wird es nicht zersetzt, und soll, nach E. Davy, beim

Glühen kein Gas, sondern nur Wasser geben. Salzsäure, Baryt und Platinaoxyd, bilden ein Doppelsalz, wenn eine Auflösung des salzsauren Oxydsalzes so lange mit Barytwasser gemischt wird, bis sich ein Niederschlag zeigt. Der Niederschlag ist eine Verbindung der Erde mit Platinaoxyd, und die Auflösung enthält Baryterde in grofsem Ueberschufs. Dampft man diese ab, so wird die Erde durch die Kohlensäure der Luft allmählig niedergeschlagen, und es schiefst endlich ein hellgelbes Salz in kleinen Krystallen an, welches ein Doppelsalz von der Baryterde und dem Platinaoxyd ist. Mit Strontianerde und Kalkerde verhält sich das Platinasalz auf gleiche Weise. Das letztere Salz krystallisirt nicht. Wird eine Auflösung von salzsaurem Platinaoxyd mit kohlensaurer Strontianerde, Kalkerde oder Talkerde gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure, es bildet sich in der Auflösung ein neutrales Doppelsalz, und es bleibt ein basisches Salz unaufgelöst zurück. Das basische Salz der Talkerde giebt nach dem Glühen Platina und kaustische Talkerde. Diese basischen Salze sind orangegelbe, schwere, in Wasser unauflösliche Pulver, die beim Glühen zuerst eine Portion Wasser geben, ehe sie zersetzt werden. Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Platinaoxyd mit salzsaurer Thonerde gemischt wird, so erhält man ein unauflösliches Doppelsalz, welches dem Ansehen nach den vorher erwähnten schwefelsauren Doppelsalzen ähnlich ist. Es wird von kochendheifsen Säuren etwas aufgelöst. Im Glühen soll es, nach E. Davy, nur Wasser geben, welches wenigstens 27 pC. vom Gewicht des Salzes ausmacht. Blausäure, Kali und Platinaoxyd, geben ein saffrangelbes, krystallisirendes Salz, welches man erhält, wenn salzsaures Platinaoxyd mit Blutlauge gemischt und das Gemenge zur Krystallisation abgedampft wird. Dieses Salz wird auch, nach L. Gmelin, erhalten, wenn man ein Pulver von metallischem Platina mit gleichen Theilen des Cyaneisenkaliums mischt, und nachher bis zum angehenden Glühen, aber nicht höher, erhitzt. Das Platina scheidet einen Theil des Eisens vom Cyan, und wenn die Masse

in Wasser aufgelöst wird, kann man das Platinasalz durch Krystallisation abscheiden. Die Farbe der Krystalle ist gelb, nach der Richtung der Axe aber hellblau. Sie verwittern in der Luft und werden blaſsroth, behalten aber dabei noch 12,4 pC. Wasser, welches sie erst in einer höheren Temperatur abgeben. Mit dem Silberoxyd giebt das Platinaoxyd doppelte basische Salze, sowohl mit Schwefelsäure als mit Salzsäure. Sie werden niedergeschlagen, wenn das Platinasalz mit salpetersaurem Silber gemischt wird. Sie haben eine graugelbe Farbe. Ein groſser Ueberschuſs von Salzsäure zieht das Platinaoxyd wieder aus. Eine ähnliche basische Verbindung giebt das Platinaoxyd ebenfalls, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit salzsaurem Platina gemischt wird. Es entsteht ein bräunlicher Niederschlag, welcher, wie ich schon erwähnt habe, bei gelinder Hitze in Calomel, sich sublimirt und in ein unvollkommen zersetztes Platinaoxyd, das als ein schwarzes Pulver zurückbleibt, zerlegt wird.

Die Unveränderlichkeit des Platina's im Feuer, seine Unauflöslichkeit in den mehrsten Säuren, seine Eigenschaft in geschmiedetem Zustande, nicht vom Schwefel oder Quecksilber angegriffen zu werden, machen es vor anderen Metallen zu Kochgefäſsen und zu verschiedenen chemischen Instrumenten, besonders zu Tiegeln, anwendbar. Wegen der Schwierigkeit, es in schmiedbarem Zustande zu erhalten, ist es etwas theuer; es ist jedoch weit weniger theuer als Gold, und kommt im verarbeiteten Zustande ungefähr dem Werthe von $4\frac{1}{2}$mal so viel 14löthigem Silber gleich. Wenn man sich der Platinatiegel bedient, muſs man, um sie zu erhalten, folgendes beachten: *a)* daſs man Mischungen, die Salzsäure-Superoxydul entwickeln können, nicht darin behandelt; *b)* daſs man Salpeter oder kaustisches Alkali nicht darin schmilzt, welche, auch wenn die Luft ausgeschlossen wird, Platinaoxydul bilden, das mit schwarzgrüner Farbe im Alkali aufgelöst wird, und in offener Luft die vorher erwähnte, höhere Oxydationsstufe bilden; *c)* daſs man darin

keine solche Mischungen glüht, wo ein Metall oder Phosphor reducirt werden kann, z. B. keine Metallsalze, die Pflanzensäuren enthalten, denn diese verbinden sich dann mit dem Platina, und wenn sie mit Säuren ausgezogen werden, folgt das Platina mit, und es entsteht eine Grube im Tiegel; *d)* beim Glühen von Metalloxyden den Tiegel nicht bis zum Weiſsglühen kommen zu lassen, wenn er solche Oxyde enthält, die zum Sauerstoff schwächere Verwandtschaft haben; z. B. Oxyde von Blei, Wismuth, Kupfer, Kobalt, Nickel, Antimon; denn diese Oxyde, die für sich selbst nicht reducirt werden, nehmen jetzt, in Berührung mit dem Platina, metallische Form an und legiren die innere Seite des Metalls. Obschon das fremde Metall, durch abwechselndes gelindes Glühen und Behandlung mit Säuren, ausgezogen werden kann, hat jedoch jetzt die inwendige Seite des Tiegels eine solche Porosität, daſs man ihn als verdorben ansehen kann; *e)* daſs man, wenn der Tiegel stark geglüht wird, die Kohlen nicht damit in Berührung kommen läſst, denn nach und nach wird das Metall davon, durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Asche und der Kohlen, mehr und mehr mit Silicium verbunden, und nachdem der Tiegel einige Jahre in Gebrauch gewesen ist, fängt er an spröde zu werden und bekommt Risse. — Risse an Platinatiegeln können mit Gold ausgefüllt werden, aber man darf einen solchen Tiegel nicht so stark glühen, denn dann zieht sich das Gold in's Platina hinein, und der Riſs öffnet sich leicht wieder. — Man hat angefangen, Kochgefäſse aus Kupfer zu verfertigen, die mit einem dünnen Häutchen von Platina, nach Art des Plaited der Engländer, überzogen werden. Cooper hat gezeigt, daſs der Niederschlag, den man aus einer Auflösung von Platina mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält, nach dem Trocknen und der Sublimirung des gefällten salzsauren Quecksilbersalzes, mit gewöhnlichem Straſs oder Fluſs das reinste schwarze Email giebt.

2. Iridium.

Dieses Metall kommt im Platinasande vor und macht einen Bestandtheil sowohl der eigentlichen Platinakörner, als der schwereren Schuppen aus, welche aus einem Osmietum-Iridii bestehn, und welcher ich beim Osmium schon erwähnt habe. Es wurde, mit dem Osmium zugleich, von Tennant entdeckt.

Man erhält es aus dem in Königswasser unauflöslichen Rückstande vom Platinasande, welcher aus Iridium und Osmium besteht, die mit Titanoxyd und Chromeisen mechanisch gemengt sind. Ein sehr kleiner Theil vom Iridium wird bei der Auflösung des Platina's von den Säuren aufgenommen. Der unauflösliche Rückstand macht ungefähr $\frac{1}{27}$ vom Gewicht des Platinasandes aus. Er wird gut ausgewaschen, zum feinen Pulver gerieben, und über einer Weingeistlampe in einem offenen Silbertiegel mit $1\frac{1}{2}$ mal seines Gewichts Kalihydrat zusammengeschmolzen. Die Metalle werden dann auf Kosten der Luft oxydirt und verbinden sich mit dem Kali. Diese Oxydation geht langsam und fordert oft ein fortwährendes Glühen von einer Stunde. Das osmiumsaure Kali ist in Wasser auflöslich und wird ausgezogen, wobei eine Verbindung von Iridiumoxyd mit Kali zurückbleibt. Die letztere wird, zur weiteren Behandlung, in Salzsäure aufgelöst. Läſst die Salzsäure etwas Unaufgelöstes zurück, so wird es aufs Neue mit Kalihydrat behandelt.

Man kann sich auch, statt des Kali's, des Salpeters bedienen, wobei das Metallpulver in einer Porzellan-Retorte mit doppelt so viel Salpeter geglüht wird, so lange sich etwas Gas entwickelt. Diese letztere Methode hat jedoch das Unvortheilhafte, daſs sich das Osmiumoxyd weniger gut in der Verbindung erhält; man muſs es deswegen auch in einer Vorlage aufnehmen, die kaustisches Kali oder Kalkmilch enthält. Auſserdem wird auch die Retorte vom Kali des Salpeters etwas angegriffen und die Bestandtheile der Retorte mischen sich mit den Metalloxyden. Man zieht das osmiumsaure Kali mit Wasser aus und das Iri-

diumoxyd wird in Salzsäure aufgelöst. Diese Auflösung ist blau, wenn sie rein ist; aber da sie gewöhnlich Eisenoxyd und Titanoxyd zugleich enthält, so hat sie eine grünliche Farbe. Diese fremden Oxyde können zwar durch einen zweckmäſsigen Zusatz von kaustischem Kali, oder durch Kochen der Flüssigkeit abgeschieden werden, aber man verliert dabei immer ein wenig Iridiumoxyd, welches mit ihnen gefällt wird; es ist also am besten, die Flüssigkeit mit Salpetersäure zu mischen und sie bis zum Kochen zu erhitzen, wobei sie eine rothe Farbe annimmt und Iridium auf eine höhere Oxydationsstufe gebracht wird, die bei der Fällung dem Titanoxyd nicht mehr folgt. Es wird darauf kaustisches Ammoniak mit der Vorsicht zugesetzt, daſs die Flüssigkeit beinahe, aber nicht völlig gesättigt wird. Sie wird dabei eine halbe Stunde gekocht, wobei sich das Titanoxyd niederschlägt. Die Flüssigkeit wird filtrirt, man concentrirt sie stark und mischt sie darauf mit einer gesättigten Auflösung von Salmiak, wobei man einen schwarzen, krystallinischen Niederschlag erhält, welches ein salzsaures Doppelsalz von Iridiumoxyd mit Ammoniak ist. Die Flüssigkeit wird aufs Neue concentrirt, und setzt man mehr Salmiak zu, so erhält man einen neuen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit endlich farbenlos wird.

Man wäscht das niedergeschlagene Doppelsalz mit etwas kaltem Wasser aus, trocknet es und erhitzt es bis zur Glühhitze, wobei reducirtes Iridium zurückbleibt, welches jedoch mit Wasser gewaschen werden muſs, um von einer Einmischung von salzsaurem Kali befreit zu werden.

Sowohl das Wasser, womit das Salz gewaschen worden ist, als die farbenlose Flüssigkeit, woraus man es mit Salmiak niedergeschlagen hat, enthalten noch Iridium und Eisenoxyd; sie werden also zusammengemischt, mit vielem Wasser verdünnt und mit kaustischem Ammoniak, welches das Eisenoxyd abscheidet, niedergeschlagen. Die Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und das Salz geglüht, wobei sich das Iridium reducirt. Das salzsaure Kali, womit es gemengt ist, wird mit Wasser ausge-

gezogen. Die hier beschriebene Darstellung des Iridium ist von Vauquelin angegeben. Man erhält Iridium auf diese Art in einem nicht zusammenhängenden Pulver von metallischem Ansehen, das dem Platina ähnelt. In unseren Oefen schmilzt es nicht, wohl aber bei der Hitze, die bei der elektrischen Entladung oder vom Nevmans-Gebläse hervorgebracht wird. Children schmolz Iridium bei der Entladung seiner elektrischen Säule von ungewöhnlich groſsen Platten, und erhielt dabei ein ungeschmeidiges Metallkorn, von der Farbe und dem Ansehen des Platina's. Iridium für sich kann weder von Königswasser, noch von der Salpetersäure aufgelöst oder oxydirt werden. In Verbindung mit Platina, nimmt Königswasser eine geringe Portion davon auf. Die einzige Art, dieses Metall zu oxydiren, ist durch Glühen mit einem Alkali.

Iridium hat 3 Oxyde, von welchen jedoch keins im isolirten Zustande ist untersucht worden. Ich werde sie jetzt noch mit den Namen: Oxydul, blaues Oxyd, rothes Oxyd, von einander unterscheiden.

a) Das Oxydul oder das farbenlose Oxyd. Die Verbindung des farbenlosen Oxyds mit Salzsäure wird erhalten, wenn man in die blaue Auflösung des Iridiumoxyds in Salzsäure, Schwefelwasserstoffgas durchstreichen läſst. Die Flüssigkeit wird trübe, setzt Schwefel ab und wird farbenlos. Man erhält es ebenfalls, sowohl wenn das Doppelsalz mit Ammoniak digerirt wird, dessen Wasserstoff das blaue Salz zum farbenlosen reducirt, als auch wenn die blaue Auflösung mit einem Eisenoxydulsalze gemischt wird. Ob oder auf welche Art das Oxydul aus dieser Verbindung niedergeschlagen wird, ist noch nicht ausgemittelt.

b) Blaues Oxyd wird gebildet, wenn Iridium auf Kosten der Luft, unter Mitwirkung der Alkalien, oxydirt wird. Dieses Oxyd giebt mit den Säuren blaue Salze; aber es zeichnet sich auch durch seine groſse Verwandtschaft zu Salzbasen aus, mit welchen es Verbindungen giebt, die iridiumsaure Salze genannt werden können. Das in Wasser auflösliche Pulver, welches man

durch Glühen mit Kali erhält, ist iridiumsaures Kali, wovon ein sehr unbedeutender Theil in überschüssigem Kali auflöslich ist. Die iridiumsauren Salze sind entweder grün, blau, oder von Purpurfarbe; aber sie sind bisher beinahe gar nicht untersucht worden. Iridiumsaure Thonerde ist nach Vauquelin eine besonders schöne blaue Farbe, so reich, daſs sie seiner Meinung nach wohl den Farbestoff im Saphir ausmachen könnte, welcher nicht $\frac{1}{1000}$ vom Gewicht dieser Steinart ausmacht.

c) Rothes Oxyd wird erhalten, wenn das blaue Salz durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt wird. Es zeichnet sich durch die rothe Farbe seiner Verbindungen aus, die bisweilen eine solche Tiefe hat, daſs sie ein schwarzes Ansehen haben. In diesem Zustande befindet sich das Iridium in der Platinaauflösung; aber es bedarf sehr wenig Iridium, um den Platinasalzen eine intensive Farbe zu geben. — Es ist einleuchtend, daſs, da noch keins dieser Oxyde im abgeschiedenen Zustande untersucht worden ist, es möglich ist, daſs die isolirten Oxyde nicht dieselbe Farbe wie ihre Verbindungen haben könnten. Das ungleiche Farbenspiel, welches es von blau, roth, und wenn es von Eisen verunreinigt ist, auch von grün, giebt, gab Tennant die Veranlassung zu seinem Namen, der von Iris, dem Regenbogen, hergenommen ist.

Schwefeliridium erhält man, nach Vauquelin, wenn das blaue Doppelsalz mit Ammoniak in einer Retorte mit Schwefel behandelt wird. Die Verbindung ist ein schwarzes Pulver, welches 25 pC. Schwefel enthalten soll.

Iridium verbindet sich leicht mit den Metallen. Ein Theil Iridium mit 8 Th. Blei giebt ein geschmeidiges Metall, welches härter als Blei ist. Das Blei kann auf einer Kapelle abgetrieben werden und läſst das Iridium als ein grobes Pulver zurück. 1 Th. Iridium mit 4 Th. Kupfer giebt eine blaſsrothe, geschmeidige Metallmischung. 1 Th. Iridium und 4 Th. Zinn, bilden gleichfalls eine geschmeidige Metallverbindung. Diese Verbindung geschieht erst in der Weiſsglühhitze. Silber kann auch mit Iridium verbunden werden, ohne die Geschmeidigkeit zu verlieren.

Alle diese Metallmischungen lassen pulverförmiges Iridium unaufgelöst zurück, wenn das andere Metall in Säuren aufgelöst wird. Iridium verbindet sich mit Platina, und giebt diesem Metall einige Eigenschaften, die es noch vorzüglicher zum chemischen Gebrauch machen. Durch den Grad von Sättigung, den das Platina durch Einmischung dieses Metalls erhalten hat, verbindet es sich nicht mehr so leicht mit anderen Stoffen; daher können die Platinatiegel, welche aus Platina gemacht sind, das auf dem trocknen Wege aus dem Platinasande gewonnen worden, und worin es also noch mit Iridium, Rhodium und Palladium verbunden ist, der Einwirkung der darin geglüheten Stoffe besser widerstehen, als diejenigen, die aus Platina, welches auf dem nassen Wege von aller Beimischung gereinigt worden ist; eine Beachtung, die gewiſs keinem hat entgehen können, der, nachdem er gewohnt war, mit einem Tiegel von Jeanetty zu arbeiten, diesen auf einmal mit einem der aus England erhaltenen hat vertauschen müssen.

Die Salze dieses Metalls sind noch nicht studirt; Vauquelin ist beinahe der einzige, welcher damit einige Versuche angestellt hat. Von den farbenlosen und den blauen weiſs man nichts mehr, als daſs sie existiren; die rothen sind etwas mehr bekannt. Man hat gefunden, daſs die rothen Auflösungen ihre Farbe verlieren, ohne niedergeschlagen zu werden, wenn man sie mit Blutlauge, schweflichter Säure, oder einer Infusion auf Galläpfel mischt, wobei sie gewöhnlich zu Oxydulsalzen reducirt werden.

Schwefelsaures und salpetersaures Iridiumoxyd erhält man, wenn das blaue iridiumsaure Kali in diesen Säuren aufgelöst und die Auflösung in Schwefelsäure mit einem Zusatz von Salpetersäure gekocht wird. Die Auflösung hat eine violette Farbe. Salzsaures Iridiumoxyd wird erhalten, wenn das schwarze salzsaure Doppelsalz vom blauen Oxyd und Ammoniak, mit Salzsäure-Superoxydul behandelt wird, welches das Ammoniak zersetzt, und das blaue Oxyd zum rothen oxydirt.

Man dampft die hierbei gebildete freie Salzsäure ab und erhält ein leicht auflösliches Salz, dessen Auflösung hochgelb ist und unter freiwilliger Abdampfung octaëdrische, rothe Krystalle giebt.

Doppelsalze.

Salzsäure, Kali und blaues Oxyd, bilden ein schwarzes (tief dunkelblaues) Salz, welches in Krystallen anschieſst, wenn die blaue Auflösung des iridiumsauren Kali's in Salzsäure abgedampft wird. Salzsäure, Kali und rothes Oxyd, geben auch ein schwarzes (tief purpurrothes) Salz, welches in Octaëdern anschieſst. Es wird in 15 Theilen kochenden Wassers aufgelöst, woraus es krystallisirt, bis daſs 23 Th. der kalt gewordenen Auflösung 1 Th. Salz aufgelöst enthalten. Von kaltem Wasser wird es so langsam aufgelöst, daſs man es beinahe für unauflöslich halten kann. Vauquelin fand, daſs es 37 pC. Metall und 13 pC. salzsaures Kali giebt. Man kann daraus für die Zusammensetzung des Oxyds keine Berechnung machen. Des Doppelsalzes aus Salzsäure, Ammoniak und rothem Oxyd, habe ich schon bei der Bereitung des Metalls erwähnt. Es hat ein schwarzes Ansehen, aber die Farbe ist eigentlich ein sehr tiefes Purpurroth. Ein Theil dieses Salzes wird in 20 Th. Wasser von + 14° aufgelöst. Ein Theil des Salzes in 4000 Th. Wasser aufgelöst, färbt es merklich roth. Kaustisches Ammoniak zerstört die Farbe, ohne es niederzuschlagen. Es giebt geglüht 45 pC. Iridium.

3. Rhodium.

Dieses Metall kommt im Platinasande vor, wovon es ungefähr $\frac{1}{4000}$ ausmacht. Es wurde von Wollaston entdeckt.

Ich habe vorher beim Platina angeführt, daſs, nachdem dieses Metall aus der Auflösung des Platinasandes in Königswasser mit Salmiak niedergeschlagen ist, die übrigen aufgelösten Metalle mit Zink gefällt werden.

Der letztgenannte Niederschlag wird in Königswasser wieder aufgelöst, mit 3mal so viel Kochsalz, als das Metall wiegt, versetzt und zur Trockne abgedampft. Diese Salzmasse ist ein Gemenge von zwei salzsauren Doppelsalzen von Natron, das eine mit Platinaoxyd und das andere mit Rhodiumoxyd, mit einem Ueberschuſs von zugesetztem Kochsalz. Man reibt es zum feinen Pulver, laugt es mit Alkohol aus, wodurch das zuletzt zurückbleibende Rhodiumoxydsalz nicht aufgelöst wird. Dieses wird in Wasser aufgelöst und krystallisirt. Aus diesem Salze kann man Rhodium erhalten, wenn man es entweder mit Zink niederschlägt, oder das Salz heftig glüht. Im ersten Fall erhält man das Metall als ein dunkles Pulver, im letzteren als eine weiſse, silberglänzende, ungeflossene Masse, woraus das rückständige salzsaure Natron mit Wasser ausgezogen werden muſs.

Das Rhodium hat man in der Hitze unserer Oefen bisher nicht schmelzen können. Mit Borax geglüht, sintert es zusammen und wird silberweiſs. Sein specifisches Gewicht scheint nicht 11,0 zu übersteigen. Dieses Metall hat, so wie das vorhergehende, eine so geringe Verwandtschaft zu den Säuren, daſs es für sich allein weder von Salpetersäure, noch von Königswasser aufgelöst werden kann. Aber wenn es mit gewissen Metallen zusammengeschmolzen wird, z. B. mit Platina, Wismuth, Kupfer, so kann es mit diesen in Königswasser aufgelöst werden. Es bleibt dagegen unaufgelöst, wenn man seine Legirungen mit Gold und Silber aufzulösen versucht. Das Rhodium hat drei Oxyde, wovon das höchste und das niedrigste Salzbasen sind, aber das mittlere sich zu den Salzbasen wie eine Säure, und zu Säuren wie ein Superoxyd verhält.

1) Rhodiumoxydul wird gebildet, wenn Rhodium als feines Pulver in offener Luft bis zum schwachen Glühen erhitzt wird. Es bildet dann ein schwarzes Pulver, welches gar keinen metallischen Glanz hat, auch dann nicht, wenn es mit dem Polierstahl gerieben wird. Erhöht man die Temperatur bis zur völligen Rothglüh-

hitze, so wird das Metall reducirt und nimmt seinen metallischen Glanz wieder an; erniedrigt man die Temperatur, so oxydirt es sich aufs Neue. Mit Zucker oder ein wenig Oel gemengt, wird es beim angehenden Glühen mit einem gelinden Zerknistern reducirt. Auf diese Art bereitet, ist es in Säuren unauflöslich. Es besteht aus 100 Th. Rhodium und 6,71 Th. Sauerstoff, und enthält also 6,288 pC. Sauerstoff.

2) Das mittlere Oxyd erhält man, wenn pulverförmiges Rhodium in einem offenen Silbertiegel mit Kalihydrat geschmolzen wird. Ein geringer Zusatz von Salpeter beschleunigt die Oxydation bedeutend. Wenn die Masse zu glühen anfängt, entzündet sich das Rhodium, giebt eine schwache Verpuffung, die Masse schwillt auf und ist nach dem Erkalten dunkelbraun. Das freie Alkali wird durch Wasser ausgezogen. Es enthält kein Rhodium aufgelöst; aber es läſst ein braunes Pulver unaufgelöst, welches eine Verbindung von Rhodiumoxyd mit Kali ist. Man wäscht es mit kochendem Wasser und zieht dann das Kali mit verdünnter Salpetersäure aus, welche das Oxyd als ein flohbraunes Pulver unaufgelöst zurückläſst. In der Glühhitze wird es reducirt und giebt Wasser und Sauerstoffgas. Dieses Oxyd verbindet sich nicht allein mit Kali, sondern auch mit anderen Salzbasen. Mischt man z. B. Kalk oder Thonerde mit dem Alkali, so enthält das Oxyd, nach dem Auslaugen des Kalihydrats mit Wasser, die zugesetzte Base; ein Umstand, welcher darauf beruht, daſs sich das Kali vorzugsweise mit Wasser zum auflöslichen Hydrat verbindet, da die andere, schwächere Base durch die Unauflöslichkeit der Verbindung mit dem Oxyd verbunden bleibt. Alle diese Verbindungen sind dunkelbraun. Schwefelsäure mit diesem Oxyde digerirt, entwickelt Sauerstoffgas und Salzsäure, das Superoxydul der Salzsäure oder Chlor, wobei sich das Oxydulsalz bildet. Ein Umstand, der hiebei Verwunderung erregt, ist, daſs, da das Metall eine höhere Oxydationsstufe hat, die eine Salzbasis ist, das intermediäre Oxyd nicht auf eine solche Art von der Salzsäure zersetzt wird, daſs sich salz-

saures Oxydul und salzsaures Oxyd bilden. Das Metall nimmt in diesem Oxyd doppelt so viel Sauerstoff wie im vorhergehenden auf, und es enthält 11,76 pC. Sauerstoff. Seine Sättigungscapacität als Säure ist im unauflöslichen Kalisalze $\frac{1}{4}$ seines Sauerstoffgehalts oder 2,94.

3) Die höchste Oxydationsstufe erhält man, wenn das Rhodium, mit überschüssigem Platina verbunden, in Königswasser aufgelöst wird; von den zwei niedrigern Oxydationsstufen jedoch kann es gar nicht hervorgebracht werden. Ich habe angeführt, wie man bei der Reinigung des Platina's, auf dem nassen Wege, ein in Alkohol unauflösliches Doppelsalz von Salzsäure, Rhodiumoxyd und Natron erhält. Aus der Auflösung dieses Salzes wird das Rhodiumoxyd erhalten, wenn man es mit in geringem Ueberschuſs zugesetztem, kaustischem Kali niederschlägt, wobei es als ein flockiger, rothbrauner, eisenoxydähnlicher Körper niederfällt. Dieser ist das Hydrat des Oxyds. Wird das Oxyd mit überschüssigem, kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, so enthält es Ammoniak, ist dunkeler von Farbe, und wenn man den getrockneten Niederschlag erhitzt, wird er mit Zischen zersetzt, giebt Wasser, Stickstoffgas und reducirtes Rhodium. Erhitzt man das Hydrat in einem Destillationsgefäſse, so giebt es Wasser und wird schwarz. Bei fortgesetztem Erhitzen trifft in der Masse des Oxyds eine schwache Feuererscheinung ein, es entwickelt sich Sauerstoffgas, und es bleibt Rhodiumoxydul zurück. Diese Erscheinung gleicht derjenigen, wobei das Superoxyd der Salzsäure unter Feuererscheinung in Superoxydul reducirt wird. Wenn, nach der Erklärung, die ich bei der Beschreibung des Zuletztgenannten angeführt habe, der Sauerstoff in der rückständigen Verbindung mit dem Radikal näher verbunden worden ist, als er in der zerstörten damit verbunden war, so findet man leicht die Ursache, warum keines der auf dem trockenen Wege gebildeten Oxyde, worin der Sauerstoff und das Metall inniger verbunden sind, die höhere Oxydationsstufe hervorbringen können, worin die Verbindung weniger innig ist, welche also nur auf dem

nassen Wege und unter günstigen Umständen möglich ist, zu denen hauptsächlich die Bildung von Doppelsalz zu gehören scheint. Wir haben Ursach zu vermuthen, dafs das Metall hierin mit 3 mal so viel Sauerstoff als im Oxydul verbunden ist.

Schwefel-Rhodium kann sowohl auf dem trockenen, als auf dem nassen Wege erhalten werden. Man erhält es auf dem trockenen Wege, wenn Rhodium und Schwefel zusammen erhitzt werden, wobei man eine Verbindung erhält, die bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. in einer Schmiede-Esse, schmilzt. Man kann es auch erhalten, wenn das salzsaure Doppelsalz von Rhodiumoxyd und Ammoniak mit Schwefel erhitzt werden. Die Verbindung ist graublau und metallisch, und sie enthält, nach Vauquelin, auf 100 Th. Rhodium 25 Th. Schwefel, woraus also folgt, dafs es dem intermediären Oxyd proportional ist. Wollaston bediente sich des schwefelsauren Rhodiums, um das Metall in einer zusammenhängenden Masse zu erhalten. Er schmolz es zu einem Klumpen und verbrannte nachher den Schwefel in offener Luft. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelrhodium, wenn man eine Auflösung des rothen Doppelsalzes mit Hydrothionalkali mischt, wovon es Anfangs nicht niedergeschlagen wird, aber, erwärmt, ein dunkelbraunes Pulver absetzt, welches der höchsten Oxydationsstufe proportional ist, und welches im Trocknen schwarz und sauer wird, eben so wie Schwefelplatina.

Rhodium schmilzt mit Arsenik zusammen. Das Arsenik kann wieder verjagt werden und läfst das Rhodium als ein zusammenhängendes Korn zurück. Es verbindet sich fast mit allen Metallen, womit man es bisher zu verbinden versucht hat. Ich habe schon erwähnt, dafs aus einigen dieser Verbindungen das zugesetzte Metall aufgelöst wird, indem das Rhodium zurückbleibt, und andere ganz vom Königswasser aufgelöst werden. Mit dem Quecksilber hat man Rhodium noch nicht verbinden können.

Die Rhodiumsalze sind noch wenig bekannt. Die Oxydulsalze zeichnen sich durch eine dunkele Farbe

und Unauflöslichkeit in Wasser aus. Schwefelsaures Rhodiumoxydul erhält man entweder, wenn das Oxydsalz gelinde geglüht wird, oder wenn Schwefelrhodium bei einer gelinden Hitze geröstet, oder wenn das intermediäre Oxyd mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird. Es ist ein schwarzes, in Wasser unauflösliches Pulver, woraus kaustisches Kali wenigstens einen Theil der Schwefelsäure auszieht. Salzsaures Rhodiumoxydul wird erhalten, wenn das intermediäre Oxyd mit Salzsäure behandelt wird. Es entwickelt sich Salzsäure-Superoxydul und das Oxydulsalz bildet ein in Wasser unauflösliches, umbrafarbiges Pulver. Es wird weder vom Königswasser, noch von der Salpetersäure verändert, sie mögen in noch so concentrirtem Zustande angewandt werden. Von concentrirter Salzsäure wird es in einem geringen Grade mit schwacher Rosenfarbe aufgelöst, aber es wird von kaustischem Ammoniak unverändert wieder niedergeschlagen. Durch kaustisches Kali wird es nicht zersetzt. In der Weifsglühhitze wird es zerlegt und giebt 77,25 pC. silberglänzendes, metallisches Rhodium.

Die Oxydsalze werden gebildet, wenn die höchste Oxydationsstufe von Säuren aufgelöst wird. Sie werden nicht von kohlensaurem Alkali gefällt, auch nicht von salzsaurem Kali oder Natron, oder von der Blutlauge. Salzsaures Zinnoxydul giebt diesen Salzen eine dunklere Farbe und schlägt das Oxyd nach einer Weile nieder. Das Oxyd ist in Säuren wieder auflöslich. Alle nachfolgende Metalle, Palladium und Silber ausgenommen, schlagen Rhodium daraus nieder. Schwefelsaures Rhodiumoxyd erhält man, wenn Schwefelrhodium, auf dem nassen Wege bereitet, in concentrirter, rauchender Salpetersäure aufgelöst wird; man bekommt dabei eine gelbbraune Flüssigkeit und ein braunes Pulver. Das letztere ist neutrales schwefelsaures Rhodiumoxyd, und das erstere ist eine Auflösung davon in Salpetersäure. Gieſst man die Säure ab, so wird das braune Pulver in Wasser aufgelöst. Die Auflösung trocknet zum braunen Syrup ein, ohne Zeichen von Krystallisation. Versucht man, das Wasser durch Hitze zu verjagen, so bläht sich das Salz wie Alaun auf und läſst

eine sehr aufgeschwollene, poröse Masse zurück. Gieſst man Wasser darauf, so sieht es aus, als wäre es darin unauflöslich; aber es löst sich darin allmählig auf, gerade wie gebrannter Alaun. Der Luft ausgesetzt, fängt es nach einigen Stunden an zu zerflieſsen, und wird auf diese Art eher flüssig, als wenn es mit Wasser übergossen wird. Die Farbe der concentrirten Auflösung ist dunkelroth, ins Gelbe übergehend, und ich habe zu finden geglaubt, daſs, nachdem man es einige Zeit aufbewahrt hatte, es noch röther geworden war. Salpetersaures Rhodiumoxyd wird erhalten, wenn das Oxyd bis zur Sättigung in Salpetersäure aufgelöst wird. Es bildet ein dunkelrothes, zerflieſsendes Salz. Salzsaures Rhodiumoxyd wird auf dieselbe Art bereitet, und verhält sich eben so. Zur Trockne abgedampft und erhitzt, erhält es sich lange unverändert, aber es giebt endlich Sauerstoffgas, wasserhaltige Salzsäure und salzsaures Rhodiumoxydul, welches erst beim Glühen zerlegt wird. Salzsaures Rhodiumoxyd ist in Alkohol auflöslich. Essigsaures Rhodiumoxyd bildet eine rothe Auflösung.

Doppelsalze.

Salzsäure, Kali und Rhodiumoxyd, geben ein schwerauflösliches, dunkelrothes Salz. Man erhält es am besten, wenn man das Gemenge von salzsaurem Platinaoxyd mit salzsaurem Rhodiumoxyd, statt es mit Kochsalz und Alkohol zu zersetzen, mit salzsaurem Kali so lange versetzt, als noch etwas niederfällt, dann setzt man es noch im Ueberschuſs zu und überläſst die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Das Platinasalz wird niedergeschlagen und das Rhodiumsalz schieſst in vierseitigen, rechtwinkligen Prismen mit vierseitig zugespitzten Enden an. Die Seitenkanten sind abgestumpft, und diese Abstumpfungsfläche macht mit der Seitenfläche des Prisma einen Winkel von ungefähr 120°. Salpetersäure, Natron und Rhodiumoxyd krystallisirt in dunkelrothen Krystallen, ist in Wasser leicht auflöslich, aber läſst sich nicht in Alkohol auflösen. Salzsäure, Na-

tron und Rhodiumoxyd schieſst in Krystallen von einer schönen, dunkelrothen Farbe an, die, da das Rhodium in dieser Verbindung bei seiner Bereitung aus dem Platinasande sich zuerst zeigt, die erste Veranlassung zu seinem Namen von ῥοδη, Rose, gab. Das Salz schmilzt in seinem Krystallwasser und wird bei starker Rothglühhitze zersetzt, wobei reducirtes Metall und salzsaures Natron zurückbleibt. In der Luft verwittert es allmählig zu einem dunkelrothen Pulver. Ich habe dieses Salz durch eine Zusammenmischung von salzsaurem Rhodiumoxyd mit salzsaurem Natron nicht hervorbringen können. Die Farbe der Flüssigkeit wird nicht davon verändert, und als ich das Gemenge abdampfte, krystallisirte das Kochsalz für sich, und das Rhodiumsalz trocknete zwischen den Cuben ein; es sind also eigene Umstände nöthig, unter denen sie sich nur verbinden können. Essigsäure, Natron und Rhodiumoxyd, geben ein rothes, in Wasser leicht auflösliches, aber in Alkohol unauflösliches Doppelsalz. Salzsäure, Ammoniak und Rhodiumoxyd, geben ein schwerauflösliches, schmutziggelbes Salz, welches in einem Ueberschuſs von Säure mit rubinenrother Farbe aufgelöst wird. Beim Abdampfen schieſsen rubinenrothe, sechsseitige Blätter an. Vom Alkohol wird es nicht aufgelöst. Es giebt geglüht 28 bis 29 pC. Rhodium. Durch kaustisches Kali wird es mit Entwickelung von Ammoniak aufgelöst.

4. Palladium.

Das Palladium findet sich hauptsächlich im Platinasande, welcher es in gediegenem Zustande enthält, doch hat man es auch in einem anderen mit Platina mechanisch gemengtem Erze aus Brasilien gefunden. Palladium bildet darin gröſsere und kleinere metallische Schuppen von einer strahligen Textur, worin die Strahlen von der einen Seite der Schuppe divergiren.

Das Palladium wurde im Jahr 1803 von Wollaston entdeckt, welcher, ohne seinen Namen zu erkennen zu geben, eine gewisse Quantität dem Mineralienhändler

Forster in London zum Verkauf übergab. Man machte hin und wieder Muthmaſsungen über die Natur dieses Körpers, und wovon es sich herleitete, und man schien ziemlich allgemein anzunehmen, daſs dieses neue Metall eigentlich ein Produkt der von Mussin-Puschkin vorgeschlagenen Methode sei, Platina mit Hülfe des Quecksilbers zu bearbeiten. Chenewix erklärte dann, daſs er durch Kunst Palladium dargestellt habe, als er Auflösungen von Quecksilber und Platina mischte, sie mit schwefelsaurem Eisenoxydul fällte und das Gemisch schmolz; aber seine Methode gelang keinem anderen, und es ist endlich in diesen letzteren Jahren bekannt geworden, daſs er zur Schmelzung der Niederschläge Kohlenpulver und Borax anwandte, und daſs das, was er eigentlich als Palladium ansah, nichts anderes als eine Verbindung von Platina mit Silicium und Boron war. Endlich gab Wollaston folgende Methode zur Darstellung dieses bis zu der Zeit problematischen Metalls an: Man löst Platinasand in Königswasser auf, dampft die Auflösung bis zum Verjagen der freien Säure ab, oder neutralisirt sie sehr genau mit kaustischem Natron, und setzt dann eine Auflösung von Cyan-Quecksilber (blausaurem Quecksilberoxyd) so lange hinzu, als noch etwas niedergeschlagen wird. Es geschieht bisweilen, daſs anfangs kein Niederschlag statt findet, aber dieser erfolgt dann nach einer Weile. Das Palladium wird allein niedergeschlagen, weil keines der übrigen Metalle das Quecksilbersalz zersetzt. Der Niederschlag ist hellgelb, und giebt bei einer starken Glühhitze reines metallisches Palladium. Man erhält aus dem Platinasande ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent Palladium. Vauquelin hat eine andere Methode, das Palladium darzustellen, angegeben, welche gewiſs weniger leicht ist. Das bei der Extraction des Platina's mit Zink niedergeschlagene Metallgemenge (Siehe Seite 264.) wird erst mit Salpetersäure und dann mit Salzsäure gewaschen, in Königswasser aufgelöst, die Auflösung durch Abdampfung neutralisirt und mit Salmiak niedergeschlagen, welcher das Platina abscheidet, und wovon noch mehr beim Abdampfen bis zur Trockne abge-

schieden wird. Die Masse wird mit verdünnter Salzsäure übergossen, die zwei ammoniakalische Doppelsalze, das eine von Rhodium und das andere von Palladium, auflöst. Ersteres wird durch Neutralisirung mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen (weil die neutrale Verbindung, so wie wir es gesehen haben, schwerauflöslich ist), welches so lange zugesetzt wird, als noch ein rother Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und der Rückstand geglüht, Palladium bleibt dann zurück, doch gewiſs weniger rein als das, was man nach der vorher angeführten Methode dargestellt hat.

Dieses Metall ist dem Ansehn nach dem Platina völlig ähnlich. Es ist sehr geschmeidig, und sein eigenthümliches Gewicht ist im geschmolzenen Zustande 11,3, und nachdem es gewalzt ist 11,8. Es schmilzt äuſserst schwer und ist dabei feuerfest. Zum Sauerstoff hat es eine schwache Verwandtschaft und bleibt auch beim Weiſsglühen metallisch. In einer gewissen Temperatur läuft es auf der Oberfläche mit bläulicher Farbe an und wird suboxydirt, aber bei einer höheren wird es wieder metallisch. Auf der positiven Seite in der elektrischen Säule wird es nicht oxydirt, und im Kochen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure wird es höchst unbedeutend angegriffen; aber es giebt jedoch diesen Säuren eine mehr oder weniger rothe Farbe. Von Salpetersäure wird es mit braunrother Farbe aufgelöst; die Säure wird in salpetrichte Säure verwandelt, und man sieht kein Salpetergas sich entwickeln, wenn man die Flüssigkeit nicht erhitzt, wodurch alsdann die salpetrichte Säure zersetzt wird. Es wird leicht von Königswasser aufgelöst.

Das Palladiumoxyd erhält man, wenn eine Auflösung von Palladium in Salpetersäure zur Trockne abgedampft und bei einer Wärme, die nahe bis zum Glühen geht, erhitzt wird, bis die Säure verjagt ist. Man erhält es dann in schwarzen glänzenden Stücken, die ein schwarzes Pulver geben. Es wird in diesem Zustande langsam von Säuren aufgelöst und muſs gekocht werden, um von Salzsäure völlig aufgenommen werden zu können. Es ent-

wickelt sich dabei kein Salzsäure-Superoxydul. Wird das Oxyd aus der Auflösung in Salpetersäure mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so erhält man ein rothgelbes Pulver, welches das Hydrat des Oxyds ist. Es soll zum Theil in den kaustischen Alkalien auflöslich sein, und Ammoniak soll es mit blaugrüner Farbe auflösen, das übrigens schon vom Metall eine schwache blaue Farbe erhalten soll. Das Oxyd besteht aus 12,44 Th. Sauerstoff und 87,56 Th. Metall, oder 100 Th. Palladium nehmen 14,207 Th. Sauerstoff auf.

Das Palladium verbindet sich leicht und unter Feuererscheinung mit dem Schwefel zu einer leichtflüssigen, grauweifsen, metallglänzenden und spröden Masse. Geröstet wird es sehr langsam zersetzt und giebt ein rothbraunes Pulver, welches Palladiumoxyd in Verbindung mit Schwefelsäure zu sein scheint, und welches in Salzsäure leicht aufgelöst und, stark geglüht, reducirt wird. Wollaston schmolz Schwefelpalladium mit Borax zusammen, um das Palladium, ohne es zu schmelzen, zusammenhängend zu machen. Der Schwefel wurde abgeschieden und das rückständige Metall konnte gehämmert und gewalzt werden. Man erhält Schwefelpalladium auf dem nassen Wege, wenn Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von Palladium geleitet wird. Es ist dunkelbraun von Farbe. 100 Th. Palladium nehmen 28,58 Th. Schwefel auf, und das Schwefelpalladium besteht aus 22,23 Th. Schwefel und 77,77 Th. Metall.

Phosphor giebt mit Palladium eine leichtflüssige Verbindung. Mit Kohlenstoff scheint es sich nicht verbinden zu lassen; zum Cyan hat es aber eine ausgezeichnete Verwandtschaft, und es nimmt sogar vom Quecksilber diesen Stoff auf. Wenn in Wasser aufgelöstes Cyanquecksilber mit der Auflösung eines Palladiumsalzes gemischt wird, so erhält man einen hellgelben Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen diese Farbe behält. Bei der Destillation giebt es Cyan. Mit gewöhnlichem Blutlaugensalze erhält man einen olivengrünen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Cyaneisen und Cyanpalladium zu sein

scheint. Thomson führt an, daſs das Cyanpalladium, aus dem salpetersauren Salze niedergeschlagen, mit einer Art von gelinder Explosion zerstört wird, wenn man es bis zur Glühhitze erhitzt; ein Umstand, welcher voraussetzt, daſs es Salpetersäure enthält. Mit Arsenik, Eisen, Wismuth, Blei, Zinn, Kupfer, Silber, Platina und Gold, läſst es sich zusammenschmelzen. Mit Quecksilber giebt es kein flüssiges Amalgama; aber wenn Palladium von Quecksilber gefällt wird, erhält man ein schwarzes Metallpulver, welches aus 46,74 Th. Quecksilber und 53,26 Th. Palladium besteht, und woraus das Quecksilber nur durch eine lange fortgesetzte Weiſsglühhitze verjagt werden kann.

Die Salze des Palladiumoxyds sind noch unbekannt. Man weiſs, daſs sie gemeiniglich eine braunrothe Farbe besitzen, die mit der einer stark gesättigten Auflösung von Platina Aehnlichkeit hat. Alkalien und Erden schlagen daraus ein orangegelbes Pulver nieder, welches ein basisches Salz zu sein scheint, und überschüssig zugesetztes Ammoniak nimmt eine grünblaue Farbe an. Mit Ausnahme von Silber, schlagen alle die hernach zu beschreibenden Metalle Palladium als Metall aus seinen Salzen nieder. Salzsaures Zinnoxydul, in kleiner Quantität zugesetzt, färbt eine Auflösung von Palladium smaragdgrün; In gröſserer Menge beigemischt, wird ein tief orangegelbes Pulver niedergeschlagen. Schwefelsaures Eisenoxydul schlägt Palladium als Metall nieder. Eine Infusion von Galläpfeln schlägt diese Salze nicht nieder, wenn nicht Ammoniak zugesetzt wird, welches einen grünlichen Niederschlag verursacht. Salzsaures Palladiumoxyd giebt nach dem Abdampfen ein dunkelrothes Salz; erhitzt giebt es flüssige Salzsäure und wird basisch, es wird dann reducirt, ohne in ein Oxydulsalz verwandelt werden zu können, wie es mit den Salzen von Gold, Kupfer und Platina geschieht.

Neutrale Salze von Phosphorsäure, Fluſsspathsäure, Arseniksäure, Kleesäure, Weinsteinsäure und Citronensäure, geben mit Auflösungen von Palladium hellgelbe Niederschläge.

Das Palladiumoxyd hat grofse Neigung, mit verschiedenen Basen Doppelsalze zu bilden. Salzsaures Kali schlägt eine Auflösung von Palladium nicht nieder, und man erhält ein Doppelsalz von Salzsäure, Kali und Palladiumoxyd, wenn Palladium in einer Mischung von 5 Th. Salzsäure, 5 Th. Wasser und 1 Th. Salpeter aufgelöst wird. Die Auflösung hat eine rothe Farbe und giebt, beim Abdampfen, braune Krystalle, die vierseitige Prismen bilden. Läfst man das Licht in einer Richtung, die perpendiculair auf der Axe dieser Krystalle ist, durchfallen, so sehen sie grau aus; läfst man es dagegen in der Richtung, die mit der Axe parallel ist, durchfallen, so sehen sie roth aus. Diese Farbe ist jedoch so intensiv, dafs man sie nur an dünnen Splittern sehen kann. Das Salz wird nicht in Alkohol aufgelöst. Salzsäure, Natron und Palladiumoxyd, geben ein rothes in Wasser und Alkohol auflösliches Salz, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Salzsäure, Ammoniak und Palladiumoxyd, geben ein in Wasser leicht auflösliches Salz, welches an Farbe und Form dem Kalisalze ähnelt.

5. Silber. (*Argentum.*)

Das Silber kommt als Metall theils ziemlich rein und krystallisirt, oder in metallischen Vegetationen, theils in Verbindung mit Gold, Antimon, Arsenik oder Quecksilber, aber am gewöhnlichsten mit Schwefel verbunden, oder mit anderen Schwefelmetallen, als Kupfer, Blei, Antimon, gemischt; bisweilen auch als salzsaures Silberoxyd vor.

Man gewinnt es aus seinen Erzen, nach ihrer verschiedenen Zusammensetzung. Das gewöhnlichste Silbererz ist Schwefelblei, Bleiglanz, welches etwas eingemengtes Schwefelsilber enthält. Die Quantität des Silbers geht selten über 16 Loth auf dem Centner, und der gewöhnliche Gehalt ist zwischen 2 und 6 Loth.

Um das Silber aus dem Bleierz zu erhalten, wird die Bergart zerpocht, und das leichtere, welches das Steinpulver ist, wird vom schwereren Bleierz abgespühlt. Dieses wird

wird darauf getrocknet, in eigenen Oefen geröstet, so daſs der Schwefel wegbrennt, die geröstete Masse wird dann mit Kohle niedergeschmolzen. Man erhält mit der Schlacke silberhaltiges Blei, welches sich am Boden des Ofens sammelt. Dieses Blei wird nachher auf einem sehr platten Ofen, Treibheerd genannt, welcher die Form einer groſsen, flachen Schüssel hat, geschmolzen. Er wird von ausgelaugter Holzasche gemacht. Nachdem das Metall in glühenden Fluſs gekommen ist, läſst man Luft mit zwei Blasebälgen über die Oberfläche des Metalls hinstreichen, wodurch das Blei oxydirt wird. Es bildet sich zuerst eine Rinde von einem schwerflüssigen Oxyd, die zwei bis dreimal abgezogen wird; nacher aber entsteht flüssiges Bleioxyd, Glätte, die man an der Seite des Ofens durch eine angebrachte Vertiefung abflieſsen läſst; diese ist den Blasebälgen gegenüber gestellt, damit das Bleioxyd von der Luft dahin getrieben werde. Ein Arbeiter ist dabei immer beschäftigt, das erstarrende Bleioxyd aus dem Wege zu räumen und dem geschmolzenen freien Ablauf zu verschaffen, weil die Operation abgebrochen wird, wenn die Oberfläche des Metalls sich bedeckt. Der Zweck dieses Verfahrens ist, die oxydationsfähigeren Metalle, gewöhnlich ein wenig Kupfer, Eisen und Zink, mit dem Bei zugleich wegzubrennen, worauf endlich das Silber beinahe rein zurückbleibt. Es muſs jedoch noch einmal in einem dem vorhergehenden ähnlichen, aber kleineren Ofen, Test genannt, umgeschmolzen werden. Dieser Ofen ist in einen eisernen Ring von wohl ausgelaugter Laubholzasche geschlagen, und ähnelt einer groſsen Schüssel mit einem dicken Boden und einer sehr geringen Vertiefung. Die Masse wird hier in einer strengeren Hitze gehalten, weil das weniger bleihaltige Silber schwerflüssiger ist, und alle sich bildende Bleiglätte jetzt vom Test absorbirt wird. Am Ende erhält sie an der Oberfläche die Farbe des Regenbogens und wird darauf mit einmal klar und spiegelglänzend. Man nennt dieses das Blicken des Silbers, und es zeigt an, daſs jetzt alles Blei verbrannt, und das Silber allein übrig ist.

Wenn das Silber nicht in Verbindung mit Bleiglanz vorkommt, bedient man sich eines anderen Prozesses zu seiner Darstellung, nämlich der Amalgamation. Diese ist theils in Amerika, theils in Freyberg in Sachsen im Gebrauch, um das Silber aus Erzen zu ziehen, die Arsenik, Nickel, Kobalt, Eisen und Kupfer, aber wenig oder gar kein Blei enthalten. Man untersucht den Silbergehalt des Erzes, und mischt dann die Erze von verschiedenem Gehalte so zusammen, daſs das Ganze einen Gehalt von $7\frac{1}{2}$ bis 8 Loth Silber auf dem Centner erhält. (In anderen Proportionen läſst sich das Silber nicht völlig ausscheiden.) Enthält das Erz keinen Schwefelkies, so muſs man ihn zusetzen; das Ganze wird zu einem feinen Pulver zerpocht und darauf mit 8 bis 9 pC. Kochsalz gemischt. Dieses Gemenge wird unter Umrührung in einem Reverberirofen geröstet. Es bildet sich dabei Schwefelsäure, die das Kochsalz zersetzt, dessen Salzsäure sich theils mit dem Silber zu salzsaurem Silber verbindet, und theils in Verbindung mit dem Eisen und dem Schwefel entweicht. Nach beendigter Röstung wird die zusammengebackene Masse auf einer Mühle zum feinen Mehl gemahlen, dieſs wird in Tonnen mit Wasser gemischt und mit Eisenstücken und Quecksilber versetzt. Die Tonnen werden entweder durch ein Wasserrad auf Axen umgetrieben, oder man läſst eine Art von Umrührer in ihnen umhertreiben. Während des Umschüttelns wird das salzsaure Silber vom Eisen reducirt, und das abgeschiedene Silber vom Quecksilber aufgenommen, mit welchem es ein flüssiges Gemenge, Amalgam genannt, bildet. So lange die Zersetzung fortwährt, merkt man, daſs im Sommer der Inhalt der Tonnen um einige Grade wärmer ist, als die umgebende Luft. Das Quecksilber wird aus den Tonnen gezapft, die Masse durch dünnes Fell gepreſst, worin eine feste Verbindung von Silber und Quecksilber zurückbleibt. Diese wird in eigenen Anstalten, per descensum, destillirt, wobei das Quecksilber in Wasser aufgefangen wird, und das Silber als ein poröser Kuchen zurückbleibt. Diese Operation, die verwickelt zu sein scheint, ist jedoch

sehr einfach, und ist in Sachsen zu einer solchen Vollkommenheit gebracht, daſs nicht ein halbes pC. Quecksilber dabei verloren geht, und alles Silber vollkommen ausgeschieden wird.

Man nennt das im Groſsen auf diese Art gewonnene Silber bergfein, und es ist ziemlich rein, obgleich es doch nicht chemisch rein genannt werden kann. Man kann es in solchem Zustande auf folgende Art erhalten: Das Silber wird in reiner Salpetersäure aufgelöst. Die Auflösung wird filtrirt und mit einer filtrirten, warmen Auflösung von Kochsalz gemischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Es schlägt sich dabei salzsaures Silberoxyd nieder, während die anderen Metallsalze in der Auflösung zurückbleiben. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Um nun das Silber daraus zu erhalten, schmilzt man in einem Tiegel doppelt so viel Pottasche, und wenn diese flüssig geworden ist, streut man, nach und nach, ein wenig vom Silbersalze ein, welches dann unter Entwickelung von Sauerstoffgas und kohlensaurem Gas reducirt wird. Nachdem alles Silbersalz eingelegt ist, wird die Hitze hinreichend verstärkt, um das Silber zu schmelzen, welches sich nach dem Erkalten der Masse in einem Klumpen am Boden gesammelt hat. Wenn man das Silbersalz mit der Pottasche direct mengt, und sie darauf mit einander zusammenschmilzt, so kommt das Gemenge während der Zersetzung in Gährung, und man verliert dadurch viel Silber, daſs es an den Wänden des Tiegels umhergespritzt wird; überdieſs kann auch die geschmolzene Pottasche leicht über den Rand des Tiegels steigen.

Reines Silber hat von allen Metallen die weiſseste Farbe, und nimmt die schönste Politur an. Es ist nach dem Golde das geschmeidigste aller Metalle; ein Gran Silber kann zu einem Drathe von 400 Fuſs Länge ausgezogen werden. Ein Drath von 0,3 Linie an Durchmesser, trägt, nach von Sickingen, 20 Pfund 11 Unzen, ehe es bricht. Das Silber schmilzt bei einer noch niedrigeren Temperatur, als Gold und Kupfer, ungefähr bei + 540°. Bei einer

20 *

sehr hohen Temperatur, z. B. im Focus des Brennspiegels, geräth es ins Kochen und verfliegt. Es ist jedoch dabei zu bemerken, daſs poliertes Silber gar nicht im Brennpunkt bei einer Temperatur schmilzt, die das Platina in Fluſs bringt, weil die glatte Oberfläche des Silbers die Lichtstrahlen unzersetzt reflectirt. Wenn vollkommen reines Silber erstarrt, bildet sich eine kleine Vegetation an der Oberfläche des Silbers, wobei bisweilen Silber verspritzt. Man nennt dieses das Spritzen des Silbers. Die Ursache dieser Erscheinung war lange unbekannt, aber neulich hat Lucas gezeigt, daſs es davon herrührt, daſs das Silber im Schmelzen eine kleine Menge Sauerstoffgas aufnimmt, die im Augenblick des Erstarrens fortgeht. Daſs es sich so verhält, hat Lucas dadurch bewiesen, daſs 1) wenn einige Pfund geschmolzenes Silber unter einer gläsernen Glocke, die auch mit Wasser gefüllt ist, in Wasser gegossen werden, sich vom erstarrenden Silber eine kleine Menge Luft entwickelt, die beinahe reines Sauerstoffgas ist, und 2) wenn die Oberfläche des geschmolzenen Silbers kurz vor dem Gestehen mit Kohlenstaub bedeckt wird, das Metall nicht spritzt, sondern seine Oberfläche statt dessen von feinen Krystallnetzen durchwebt wird. Ein Gehalt von 1 pC. Kupfer ist schon hinreichend, das Silber von der Aufnahme des Sauerstoffs und folglich vom Spritzen abzuhalten.

Wenn man das Silber langsam kalt werden läſst, so erhält man dann und wann gröſsere Krystalle davon, welche entweder 4seitige Pyramiden, oder regelmäſsige Octaëder sind. Bei der Reduction in der galvanischen Säule erhält man das Silber krystallisirt, zuweilen in Schuppen, zuweilen in Würfel mit abgestumpften Kanten. Das eigenthümliche Gewicht des Silbers ist zwischen 10,474 bis 10,542.

Es hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff, und wird, für sich, bei keiner Temperatur weder von der Luft, noch vom Wasser oxydirt. Bei sehr hohen Temperaturen kann jedoch das Silber unter gewissen Umständen zur Oxydation gebracht werden, z. B. wenn man mit

einem sehr feinen Silberblatte eine starke galvanische Batterie entladet, oder wenn man auf einer glühenden Kohle das Silber einem Strom von Sauerstoffgas aussetzt, wobei es, nach Vauquelins Versuchen, mit einer conischen Flamme brennt, die unten gelb, in der Mitte purpurfarbig und oben blau ist. Fängt man den sich dabei bildenden Rauch auf, so findet man, dafs er aus Silberoxyd besteht. Durch Beimischung fremder Stoffe, die bei einer höheren Temperatur zum Silberoxyd Verwandtschaft äufsern, kann man bisweilen in einer Hitze, wobei das Metall schmilzt, eine geringe Quantität Silber oxydiren, wobei sich dann ein gelbes Glas bildet. Salpetersäure ist für Silber das beste Auflösungsmittel. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Hitze auf, und von concentrirter Salzsäure wird es sehr unbedeutend angegriffen; seine Oberfläche wird jedoch, eine Zeit lang damit digerirt, mit salzsaurem Silberoxyd bedeckt. Das Silber widersteht bei der Glühhitze, besser als andere Metalle, das Gold ausgenommen, der Einwirkung von Salpeter und kaustischen Alkalien. Zu solchen chemischen Operationen, die das Schmelzen mit irgend einem dieser Alkalien erfordern, bedient man sich daher der Silbertiegel, die aus chemisch reinem Silber verfertigt sind, weil Platinatiegel, die sonst den Säuren so gut widerstehen und von der strengsten Hitze nicht leiden, von kaustischem Alkali aufgelöst und zerstört werden. Vom Silber kennen wir bisjetzt nur zwei Oxydationsstufen, Oxyd und Superoxyd *).

*) Faraday giebt an, dafs das Silber eine noch niedrigere Oxydationsstufe haben soll, als die, welche in den Silbersalzen die Basis bildet. Man erhält sie, nach seinen Versuchen, wenn gewöhnliches Silberoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird. Die Auflösung wird vom Unaufgelösten, welches Knallsilber ist, abfiltrirt und bei gelinder Wärme abgedampft, bis das Ammoniak verflogen ist, das Oxyd bleibt alsdann als ein schwarzes Pulver zurück. Bei der Bildung dieser Oxydationsstufe soll sich Stickstoffgas entwickeln. Dieses Oxyd soll $\frac{2}{3}$ so viel Sauerstoff als das gewöhnliche enthalten. Da Faraday angiebt, dafs salzsaure Salze aus der ammoniakalischen Flüssigkeit gewöhnliches salzsaures Silber niederschlagen, und da man im

a) Das Oxyd erhält man, wenn das Silber in Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung mit kaustischem Kali oder mit Kalkwasser gefällt wird. Es hat eine graubraune Farbe und wird beim Trocknen dunkel. Es enthält, nach Thenard's und Gay Lussac's Versuchen, kein Wasser, und bildet also kein Hydrat. Stellt man dieses Oxyd ins Sonnenlicht, so giebt es eine Quantität Sauerstoff in Gasform ab, und bildet ein schwarzes Pulver. Es ist noch nicht untersucht, ob dieses ein Suboxyd oder ob es reducirtes metallisches Silber sei. Es ist unbekannt, ob das Silberoxyd von kaustischen, feuerfesten Alkalien aufgelöst wird. Mit kaustischem Ammoniak verbindet es sich zu einem, wegen seiner heftig explodirenden Eigenschaft, sehr gefährlichen Körper, Knallsilber genannt. Es wurde im Jahr 1788 von Berthollet entdeckt. Man erhält dieses Präparat, wenn salpetersaures Silberoxyd mit Kalkwasser niedergeschlagen, und das Oxyd auf ein Filtrum gebracht wird; man wäscht es sodann aus, und legt es auf Löschpapier, damit dieses so viel als möglich das Wasser einziehe. Das noch nasse Oxyd wird darauf mit kaustischem Ammoniak übergossen, womit man es einige Stunden in Berührung läſst. Man gieſst darauf die Flüssigkeit ab und legt das schwarze Pulver sehr vorsichtig in sehr kleinen Quantitäten auf Löschpapier. Dieses schwarze Pulver ist das Knallsilber. Drückt man es mit einem harten Körper, während es noch naſs ist, so explodirt es mit einer beispiellosen Heftigkeit, und wenn es trocken ist, braucht man zuweilen es nur mit einem Federkiel

Allgemeinen gefunden hat, daſs die Ammoniakauflösung, unter Abdampfung, Knallsilber in kleinen Krystallen giebt, so scheint Faraday's Angabe einer nähern Untersuchung zu bedürfen, ehe sie für richtig angenommen werden kann. Thenard glaubte bei seinen Versuchen über das Superoxyd des Wasserstoffs gefunden zu haben, daſs sowohl Silberoxyd, als salpetersaures Silberoxyd, durch Behandlung mit einem sehr verdünnten Wasserstoff-Superoxyd, in ein niedrigeres Silberoxyd, als in das gewöhnliche, verwandelt wird; aber er hat diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt.

zu berühren. Ich mufs jüngere Leser darauf aufmerksam machen, deren Neugierde von den ungewöhnlich heftigen Wirkungen dieses Präparats gereitzt werden könnte, dafs es auch in den Händen erfahrener und vorsichtiger Chemiker gefährlich gewesen ist und Unglück verursacht hat. Man würde das Leben wagen, wenn man versuchte es in eine Glasflasche hineinzubringen. Die vom Knallsilber abgegossene Flüssigkeit enthält eine Auflösung davon im kaustischen Ammoniak. Es wird bei dem Abdampfen etwas davon zersetzt. Silber wird reducirt, und es entwickelt sich Stickstoffgas, und während dafs das Ammoniak verfliegt, schiefsen kleine, undurchsichtige, glänzende Krystalle an, die, wenn sie in der Flüssigkeit selbst mit einem harten Körper berührt werden, explodiren, das Gefäfs in Stücken schlagen, und die Flüssigkeit umherwerfen. Die Ursache dieser Explosion ist leicht einzusehen. Das Ammoniak reducirt das Oxyd und bringt in einem Augenblick Wasser und Stickstoffgas hervor; aber es ist dabei sonderbar genug, dafs so kleine Ursachen die Verwandtschaften zu heben im Stande sind, die dem Knallsilber seine Existenz gaben. Man kann sich jedoch vorstellen, dafs diese Verwandtschaften so nahe gleich sind, dafs der geringste Umstand der Verwandtschaft des Wasserstoffs im Ammoniak zum Sauerstoff des Silberoxyds das Uebergewicht giebt. So lange das Knallsilber noch in aufgelöster Form da ist, wird es langsamer zersetzt und kann gekocht werden, ohne zu explodiren; aber hat es einmal feste Form angenommen, so ist ein ganz gelinder Stofs hinreichend, um es zu zerstören. — Nach Bucholz's Versuchen wird das Silberoxyd in sehr kleiner Quantität in Barytwasser aufgelöst. Im Schmelzen wird das Silberoxyd in Glasflüssen aufgelöst, welche davon eine gelbe Farbe annehmen. Man bereitet von diesem Oxyd auf folgende Art eine gelbe Emaille: 3 Theile Bleiglas und 1 Theil zum groben Pulver zerriebenes Flintglas, werden mit einer Auflösung von $\frac{1}{5}$ Theil Silber in Salpetersäure übergossen, worauf das Gemenge unter Umrühren abgedampft und gegen Staub wohl verwahrt wird.

Die trockene Masse wird geschmolzen ausgegossen. Zum feinen Pulver gerieben, wird es darauf zum Emailmalen angewandt. Wenn das aufgelegte Gemälde geschmolzen ist, hält man es, noch glühend, in den Rauch brennender Vegetabilien, wobei die schöne gelbe Farbe zum Vorschein kommt. Das Silberoxyd besteht aus 93,11 Th. Silber und 6,89 Th. Sauerstoff; oder 100 Th. Silber nehmen 7,3986 Th. Sauerstoff auf.

b) Das Superoxyd wurde von Ritter entdeckt. Man erhält es an dem positiven Leiter, wenn die elektrische Säule durch eine schwache Silberauflösung entladet wird. Es schieſst, nach Ritter, in 3 bis 4 Linien langen, metallischglänzenden Krystallnadeln an, die sich kreutzweise abschneiden. Nach von Grotthuſs soll es Tetraëder bilden. Mit Salzsäure behandelt, giebt es salzsaures Silberoxyd und oxydirt salzsaures Gas; und von Grotthuſs giebt an, daſs es, in Ammoniak gelegt, Stickgas mit so vieler Heftigkeit entwickelt, daſs die Theile des Oxyds mit einer raketenähnlichen Bewegung in der Flüssigkeit herumgetrieben werden, und die ganze Masse in einigen Augenblicken zum Schaum wird. Mit Phosphor gemischt, verpufft es durch einen Hammerschlag. Erhitzt wird es mit Zerknistern zersetzt und giebt reines Silber.

Mit Schwefel verbindet sich das Silber sehr leicht zur bleigrauen, metallischen Masse, die leichtflüssiger als das Silber, krystallinisch und so weich ist, daſs sie mit dem Messer geschnitten werden kann. Diese Verbindung kommt auch in der Natur vor, zuweilen in Krystallen, zuweilen in Dendriten oder Stücken. Sie ist so weich, daſs der König August in Pohlen aus einigen Stücken Schwefelsilber Medaillen schlagen lieſs, die unter seiner Regierung aus den Silbergruben in Sachsen erhalten wurden. Der Schwefel hat zum Silber eine sehr groſse Verwandtschaft, so daſs es schwer ist, diese Verbindung durch Röstung zu zersetzen. Beim Schmelzen mit Salpeter verliert man oft Silber durchs Aufbrausen. Die am meisten ökonomische Methode, das Silber zu reduciren, ist die

Schwefelverbindung zu schmelzen und sie darauf mit einem glühenden Eisen umzurühren, bis man sieht, daſs die Masse Schwefeleisen und metallisches Silber gebildet hat, welches nachher durch Umschmelzung mit Salpeter und etwas Borax vom Eisen gereinigt wird. Schwefelsilber kann mit Silber in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Wenn man Silber lange in Wohnzimmern aufbewahrt, läuft die Oberfläche mit einer anfangs dunkelen, gelblichen Farbe, die endlich immer schwärzer wird, an. Dieser Anlauf ist Schwefelsilber, von dem Schwefel verursacht, welches durch die Ausdünstungen von Menschen und Thieren erzeugt wird; daher läuft das Silber an den Orten besonders stark an, wo schwefelhaltige Mineralien, z. B. Steinkohlen gebrannt werden, so wie in England, oder wenn man eingelaugte Fische, verfaulte Eier u. a. mit silbernen Löffeln berührt. Man reinigt ein so angelaufenes Silber leicht mit Ruſs und Essig, oder am besten mit einer Auflösung von mineralischen Chameleon (Salpeter, welches im Verbrennen mit Manganoxyd zersetzt worden ist). Schwefelsilber wird noch erhalten, wenn Silbersalze durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden, oder wenn Silber im Schmelzen von Schwefelalkali aufgelöst und das Schwefelalkali darauf mit Wasser ausgezogen wird. 100 Th. Silber nehmen 14,883 Th. Schwefel auf, oder 100 Th. Schwefelsilber bestehen aus 87,05 Th. Silber und 12,95 Th. Schwefel. Schwefelsilber verbindet sich leicht mit Schwefelantimon. Diese Verbindung, Rothgültigerz genannt, kommt in der Natur krystallisirt vor. Sie hat eine schöne, rothe Farbe und ist nicht selten durchsichtig. Das Silber und das Antimon sind darin mit einer gleichen Quantität Schwefel verbunden. Man glaubte lange, daſs die Verbindung Antimonoxyd enthielt, aber von Bonsdorff hat gezeigt, daſs es keine Spur von Sauerstoff enthält.

Silber verbindet sich sehr leicht auch mit Phosphor. Die Verbindung ist weiſs, krystallinisch, körnig im Bruch, spröde, und läſst sich mit dem Messer schneiden. Das Silber verbindet sich im Schmelzen mit mehr Phosphor, als

es nach dem Erkalten zurückhalten kann; es scheidet sich dann ein Theil des Phosphors ab und verbrennt, wenn die Masse erstarrt. Diese Verbindung soll aus 80 Th. Silber und 20 Th. Phosphor bestehen.

Das Silber verbindet sich im Zusammenschmelzen sehr leicht mit einer Quantität Kohlenstoff, welche bei der Auflösung des Metalls wieder abgeschieden wird. Man hat angegeben, dafs es in der elektrischen Säule auch mit Wasserstoff verbunden werden kann, aber dieses erfordert Bestätigung.

Die Legirungen des Silbers mit den Metallen der Alkalien und der Erden sind noch unbekannt. Stromeyer hat gezeigt, dafs es, ebenso wie Eisen, mit Silicium zusammengeschmolzen werden kann. Mit Arsenik verbindet sich das Silber leicht und behält einen Theil davon sogar im strengsten Feuer. Die Verbindung ist unschmelzbar. Diese Verbindung kommt in der Natur vor, obgleich sie sehr selten ist; von den Mineralogen wird sie Arseniksilber genannt. Mit Wolfram verbindet es sich beim Zusammenschmelzen, nach d'Elhujars Versuchen. Mangan und Silber werden durch Schmelzen verbunden und können durch Coupellirung von einander getrennt werden. Silber und Antimon geben eine spröde Metallmasse, die durch Schmelzung unter dem Zutritt der Luft leicht zersetzt wird, während dafs Antimon zum weifsen Oxyd verbrennt, welches sich sublimirt und als ein Rauch entweicht. Diese Verbindung kommt im Mineralreich vor und wird da Antimonsilber genannt. — Silber und Zink geben eine spröde Metallmasse. Zinn giebt mit Silber eine spröde Masse, und eine sehr kleine Portion Zinn ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Silbers zu zerstören. Die beste Art, sie zu trennen, ist, das Gemenge durch die Feile zu zerkleinern und die Feilspäne mit salzsaurem Quecksilberoxyd zu destilliren. Das Silber verbindet sich nicht mit Kobalt. Schmilzt man beide zusammen, so findet man sie nach dem Erkalten von einander getrennt. Das Silber enthält jedoch ein wenig Kobalt, das es spröde macht, und das Kobalt enthält ein wenig Silber, wovon es eine hellere Farbe hat. Silber und Eisen schmelzen

leicht zusammen, und sie können nicht durch Abtreibung mit Blei abgeschieden werden, sondern sie müssen entweder durch Auflösung oder durch Schmelzung mit Borax und Salpeter getrennt werden. Man kann sie ebenfalls trennen, wenn das Gemenge mit Schwefelblei zusammengeschmolzen und das bleihaltige Silber nachher abgetrieben wird, so wie ich es unten erwähnen werde. Das Silber wird leicht mit Wismuth zur spröden Metallmasse verbunden, die durch Abtreiben wieder zersetzt wird, ebenso wie die Verbindung des Silbers mit Blei. Silber und Blei schmelzen bei einer niedrigeren Temperatur, als das Silber allein, zusammen. Das Gemenge ist geschmeidig und wird durch Glühen zersetzt, so wie ich es schon erwähnt habe und weiter unten anführen werde. Nickel und Silber schmelzen leicht zusammen; die Verbindung ist geschmeidig. Silber verbindet sich auf mehrerlei Weise mit dem Quecksilber. Man erhält es am leichtesten durch Schmelzung von Silberblättern in Quecksilber; dieses Amalgama krystallisirt leicht beim Erkalten. Man bedient sich desselben zur Versilberung, auf gleiche Weise, wie ich es bei der Vergoldung mit Goldamalgama erwähnt habe.

S i l b e r und K u p f e r verbinden sich sehr leicht und machen unser gewöhnliches Arbeitssilber aus. Man versetzt das Silber darin deswegen mit Kupfer, weil das Silber dadurch härter wird und sich weniger leicht abnutzt, ohne dadurch merkbar an Geschmeidigkeit zu verlieren. Durch einen gröſseren Zusatz von Kupfer wird das Silber röthlich und das Arbeitssilber hat gemeiniglich eine weniger weiſse Farbe, als das reine. Um die Quantität von Silber in den vorkommenden verschiedenen Legirungen von Silber mit einiger Leichtigkeit bestimmen zu können, bezeichnet man, wie viel reines Silber sich in einer Münz-Mark Werksilber befindet. Eine Mark Münzgewicht hat 16 Loth, und jedes dieser Lothe wird in 18 Grän getheilt, die 274 Aſs in Victualiengewicht gleich kommen; 1 Loth Münzgewicht ist also etwas weniger als 1 Loth Victualiengewicht, welches $276\frac{1}{2}$ Aſs enthält. Wenn auf 16 Loth Arbeitssilber 14 Loth Silber und 2 Loth

Kupfer sich befinden, nennt man dieses Silber 14löthig; enthält es nur 12 vom ersteren, so heiſst es 12löthig u. s. w. Der schwedische Species-Reichsthaler hält 14 Loth und 1 Grän feines Silber aufs Pfund, und er wiegt $2\frac{2}{3}$ Loth Münzgewicht, oder etwas weniger als $2\frac{2}{11}$ Loth Victualiengewicht. Da man bei der Ausmünzung im Groſsen gerade bis auf die letztere Zahl weder das Gewicht des Münzstücks, noch die Löthigkeit des Silbers treffen kann, so wird ein Remedium erlaubt, innerhalb welchem der Gehalt und das Gewicht, oder wie man sagt, Schrot und Korn, etwas gröſser oder geringer, als die Vorschrift sein kann, welches doch niemals so bedeutend werden darf, daſs nicht die Münze in einem gröſseren Posten gleichen Silberwerth hat, er mag gerechnet oder gewogen werden. — Das in Schweden zu Hausgeräthen bearbeitete Silber muſs, nach den Verordnungen, 13 Loth $4\frac{1}{2}$ Grän Silber enthalten, mit einem Remedium von $2\frac{1}{4}$ Grän. Um die Goldschmiede zu hindern, den Käufer durch einen zu groſsen Zusatz von Kupfer zu betrügen, unterhält der Staat ein Controllwerk, wo jedes verfertigte Stück Silber auf seinem Silbergehalt geprüft, und wenn es nachher richtig gefunden, mit dem Stempel des Controll-Comptoirs versehen wird; es erhält dann den Namen controllirtes Silber. Findet es sich, daſs das Silber nicht mehr als 13 Loth Silber auf die Mark enthält, so erhält man zwar die Erlaubniſs, es mit dem Stempel zu versehen, aber dieses geschieht dann gegen eine doppelte Stempelabgabe. Diese ist so eingerichtet, daſs der Goldschmid dabei am meisten leidet; denn die wenigen Grän Silber, die dem Käufer fehlen, haben keinen groſsen Werth, und sind weit weniger werth, als die vermehrte Stempelabgabe. Findet es sich, daſs die Arbeit weniger als 13löthig ist, so wird sie bei dem Controlliren zerschlagen und die Stücke werden dem Goldschmid wieder zugestellt. Die Controllirung geschieht auf die Art, daſs ganz kleine Stücke von der unteren Seite der noch unpolierten Arbeit abgeschabt, genau gewogen und mit Blei abgetrieben werden, wobei dieses das Kupfer in Schlacke verwandelt und das Silber

zurückläſst; das rückständige Silberkorn wird sodann gewogen und der Silbergehalt bemerkt. Diese Arbeit fordert viel Uebung, um so im Kleinen mit gehöriger Genauigkeit bewerkstelligt werden zu können.

Die Operation, wodurch das Kupfer durch Zusammenschmelzung mit Blei und durch die Verschlackung des Blei's und des Kupfers vom Silber abgeschieden wird, nennt man das Coupelliren, Abtreiben auf der Kapelle, und sie gründet sich darauf, daſs das Oxyd des Blei's mit dem des Kupfers eine schmelzbare Masse bidlet, die vom Metall selbst abfließt und in die Poren der Kapelle, auf welcher man die Metallmischung verbrennt, eindringt.

Die Kapelle wird entweder von wohl ausgelaugter Birkenasche, oder aus Knochenasche gemacht, oder aus einer Mischung von beiden. Sie wird auf die Art gemacht, daſs eine Form von Messing, die tiefer ist, als die Dicke der Kapelle betragen soll, mit der etwas angefeuchteten Asche gefüllt wird, welche nachher mit einem Stück Stahl, dessen Bodenfläche poliert ist, und beinahe dieselbe Rundung wie ein Uhrglas hat, in der Form zusammengedrückt wird. Der Stahl wird mit einigen sehr starken Hammerschlägen niedergestoſsen, und man muſs alle Asche auf einmal einlegen, denn sonst theilt sich die Kapelle in Schichten, wenn man sie erhitzt. Sie wird sehr behutsam getrocknet und vor dem Gebrauch geglüht. Ein Theil vom Gewicht der Kapellenmasse saugt beim Abtreiben das durch 2 Th. Blei gebildete Glas ein, wornach man also die Gröſse der Kapelle wählt. Wenn man Blei und Kupfer allein zusammenschmilzt, wird 1 Th. Kupfer von 6 Th. Blei zur Schlacke gebracht; aber wenn das Kupfer mit Silber legirt ist, muſs eine weit gröſsere Quantität Blei dazu angewandt werden. Man hat die Menge des erforderlichen Blei's nach folgenden Verhältnissen bestimmt: 1 Th. Kupfer mit 30 Th. Silber fordern 128 Th. Blei, mit 15 Th. Silber 96 Th. Blei, mit 7 Th. Silber 64 Th. Blei, mit 4 Th. Silber 56 Th. Blei, mit 3 Th. Silber 40 Th. Blei, mit 1 Th. Silber 30 Th. Blei, mit

$\frac{1}{3}$ Silber 20 Th. Blei, und mit $\frac{1}{15}$ Silber 17 Th. Blei. — Es versteht sich, daſs das Blei, dessen man sich hiezu bedient, ganz silberfrei sein muſs; oder wenn es Silber enthält, so muſs dieser Gehalt aufs Genaueste bestimmt sein, um abgerechnet werden zu können. Um nun im Voraus die Löthigkeit des Silbers ungefähr bestimmen zu können, bedient man sich der Probiernadeln und des Probiersteins. Jene werden aus Silber und Kupfer gemacht, und enthalten 16- bis 1 löthiges Silber; dieser ist, so wie ich es vorher beim Golde angeführt habe, eine feine, schwarze Trappart, die man eben geschliffen hat, und die, wenn man darauf metallische Striche gemacht hat, durch Waschen mit Salpetersäure davon gereinigt wird. Auf diesen Stein streicht man mit dem Silber, welches geprüft werden soll, so daſs man einen kleinen metallischen Strich bekommt, und neben diesem macht man nachher Striche mit den Probiernadeln, welche dem Silber an Löthigkeit zunächst zu liegen scheinen, und schlieſst dann von dem Striche der Probiernadel, die mit der Farbe des Strichs, den man mit dem Silber gemacht hatte, am nächsten übereinkam, auf den Silbergehalt desselben. Das Silber wird darauf mit einem polierten Hammer auf einem polierten Amboſs zu dünnem Bleche ausgehämmert, und dieses Blech wird in kleine 4seitige Stückchen geschnitten. Man wiegt es genau und wickelt es nachher in ein wenig dünnes, ausgehämmertes Blei ein, dessen Gewicht bekannt ist, und welches von dem übrigen Blei, womit das Silber abgetrieben werden soll, abgezogen wird.

Die Operation wird in einem eigenen Ofen gemacht, dessen Muffel einem Backofen der Form nach ähnlich ist. Die Feuerung geschieht rings um die Muffel, und in diese werden die Kapellen eingesetzt. Sobald die Muffel bis auf dem halben Boden weiſsglüht, ist sie fürs Abtreiben hinreichend warm. Man setzt dann die leere Kapelle ein, welche allmählig tiefer und tiefer hineingeführt wird, bis sie zu glühen anfängt. Das abgewogene Blei wird darauf eingelegt, und um es bald zum Oxydiren zu bringen, legt man in den Muffelmund eine vorher geglühete Kohle.

Nachdem die Oberfläche des Blei's in Bewegung gekommen ist, oder, wie man sagt, treibt, legt man das in Blei eingewickelte Silber am liebsten auf der inneren Kante der Kapelle, und mit der Vorsicht, dafs die glatte Oberfläche der Kapelle nicht davon berieben oder beschädigt wird. Man vermindert dann die Hitze dadurch, dafs die Kohle nicht wieder in die Oeffnung der Muffel gelegt wird, damit das Blei überall gleich abtreibe, wobei ein kleiner Rauch vom Blei in die Höhe steigt und sich gegen das Gewölbe der Muffel erhebt. Man erhält das Blei bei einem gleichmäfsigen Treiben, welches dieses jetzt beschriebene doch nicht übersteigen darf; man hütet sich indefs auf einer anderen Seite, dafs die Temperatur nicht so niedrig wird, dafs das Bleiglas nicht mehr fliefst. Je mehr Blei verbrannt ist, je schwerflüssiger wird die rückständige, silberhaltige Metallmasse. Wenn daher die Kugel sich zu runden und mit Regenbogenfarben auf der Oberfläche zu spielen anfängt, legt man wieder eine Kohle in den Mund der Muffel hinein, bis das Silber geblickt hat, das heifst, bis dafs, wenn alles Blei verbrannt ist, das Silber mit spiegelglänzender Oberfläche zurückbleibt. Man läfst es nach dem Blicken einige Minuten in der Muffel stehen, damit alles Bleiglas von der Kapelle eingesogen werden kann, und kühlt darauf das Silber langsam ab, welches dadurch geschieht, dafs die Kapelle allmählig hervorgerückt wird; und sobald das Silber erstarrt ist, löst man es, so heifs wie es ist, vom Glase des Bodens der Kapelle ab. Je gröfser das Korn ist, je mehr Vorsicht mufs man beim Erkalten anwenden, wenn es nicht spritzen soll, wobei leicht etwas Silber verloren geht. Man kratzt das Bleioxyd vom erkalteten Korn ab, und wiegt es. Der Gewichtsverlust bei der Operation war der Gehalt des Silbers an Kupfer oder anderen brennbaren Metallen. Goldschmiede verrichten im Grofsen diesen Prozefs, um ein sehr kupferhaltiges Silber zu reinigen, wobei sie sich eines Tests bedienen, so wie man es bei der letzten Umschmelzung des Silbers bei den Silberwerken macht.

Man hat aufserdem mehrere Methoden, das Silber vom

Kupfer zu reinigen: *a)* Die Saigerung, eine Methode, deren man sich im Groſsen bedient, und die darin besteht, daſs man silberhaltiges Kupfer mit $2\frac{1}{2}$ Th. Blei schmilzt, worauf diese geschmolzene Masse zu dicken, runden Kuchen ausgegossen wird. Diese werden darauf in einen eigenen Ofen gelegt, wo die Hitze hinreichend ist, um die Legirung von Blei und Silber, aber nicht das Kupfer zu schmelzen. Das Blei und das Silber flieſsen dann aus und lassen das Kupfer, ein wenig bleihaltig, ungeschmolzen zurück. Das Silber wird darauf durch Abtreiben gereinigt. *b)* Durch Auflösung in Salpetersäure, oder am besten in kochender, concentrirter Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{3}$ Wasser verdünnt worden ist; das Silber wird aus der Auflösung mit Kupfer gefällt. Das Silber wird dann in dunklen Metallschuppen gefällt, die gut ausgewaschen, mit einem Gemenge von Salpeter und Borax zusammengerieben, und zuletzt in einem Tiegel zusammen geschmolzen werden. Der Salpeter verbrennt das Kupfer, welches bei der Fällung dem Silber gefolgt ist, und der Regulus wird rein. Diese Methode hat vor den übrigen den Vorzug, daſs die Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, zur Krystallisation eingekocht, eine Quantität Kupfervitriol giebt, welche die Arbeit bezahlt. *c)* Durch Auflösung und Niederschlagen mit Kochsalz, auf die oben angeführte Weise; und *d)* durch Auflösung und Niederschlagung des Kupferoxyds mit kohlensaurem Alkali; wobei man jedoch so genau den Punkt des Niederschlagens nicht treffen kann, daſs nicht Kupfer in der Auflösung zurückbleibt oder Silberoxyd niedergeschlagen wird. Beide werden zwar auf einmal niedergeschlagen, aber nachdem sie eine Weile digerirt worden sind, schlägt das kohlensaure Silberoxyd das aufgelöste Kupferoxyd nieder. Silbernen Geschirren giebt man eine weiſsere Oberfläche, als sie es in Ansehung des Kupfergehalts sonst haben würden, durch eine Operation, die man das Weiſskochen nennt, und welche so geschieht, daſs man das Silber in einer Auflösung von Weinstein und Kochsalz kocht, von der das Kupfer aufgelöst wird, und

und das Silber an der äuſsersten Oberfläche rein zurückbleibt.

Silbersalze.

Diese zeichnen sich dadurch aus, daſs sie nicht gefärbt sind, und einen äuſserst unangenehmen, metallischen Geschmack haben. Sie geben, mit Salzsäure gemischt, einen weiſsen Niederschlag, welcher sich im Tageslicht schwärzt, und vor dem Löthrohr auf Kohle zu Silber reducirt wird; sie werden von allen hierauf folgenden Metallen zersetzt, indem das Silber metallisch ausgeschieden wird. Sie werden alle mehr oder weniger leicht vom kaustischen Ammoniak aufgelöst. Salze von Zinnoxydul und von Eisenoxydul, schlagen auch das Silber in metallischer Form nieder, und bei den Eisenoxydulsalzen trifft der merkwürdige Umstand ein, daſs, wenn die Oxydsalze im Kochen von Silber zu Oxydulsalzen reducirt werden, die Oxydulsalze dagegen das Silberoxyd bei der gewöhnlichen Temperatur zersetzen, und sich auf Kosten desselben in Oxydsalze verwandeln. So z. B. wird Silber durch Kochen in einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd aufgelöst, welches davon eine grüne Farbe annimmt; aber beim Erkalten schlägt sich das Silber wieder in metallischer Form nieder, und die Auflösung nimmt in demselben Verhältniſs ihre rothe Farbe wieder an. Die meisten Silbersalze werden vom Sonnenlicht schwarz gefärbt, behalten jedoch im Dunkeln ihre weiſse Farbe.

S c h w e f e l s a u r e s S i l b e r o x y d erhält man, wenn Silber in gleichen Theilen kochender Schwefelsäure aufgelöst wird. Es entwickelt sich schweflichtsaures Gas, und man erhält endlich eine weiſse Salzmasse, die bei einer gelind erhöheten Temperatur schmilzt, und bei einer noch höheren zersetzt wird und reducirtes Silber zurückläſst. Schwefelsaures Silberoxyd löst sich in 88 Th. kochenden Wassers auf, und krystallisirt gröſstentheils daraus beim Erkalten in kleinen Nadeln. Man kann es auch erhalten, wenn salpetersaures Silberoxyd mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Natron nieder-

geschlagen wird; aber da es in kaltem Wasser ziemlich auflöslich ist, so bleibt vieles in der Flüssigkeit zurück, und wird vom Waschwasser aufgelöst. Man hat auch vorgeschlagen, dieses Salz durch eine Auflösung in Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ Salpeter zu bereiten. Dieses Auflösungmittel soll in dem Fall sehr ökonomisch sein, wenn man das Silber durch Niederschlagen mit Kupfer oder Kochsalz reinigen will. Schweflichtsaures Silberoxyd erhält man, wenn das Oxyd mit schweflichter Säure übergossen, oder als ein Silbersalz mit einem schweflichtsauren Neutralsalze, oder auch mit schweflichter Säure niedergeschlagen wird. Das Salz setzt sich in kleinen glänzenden, weifsen Krystallnadeln ab, die sich nicht in der Luft, und, nach Fourcroy, auch nicht im Sonnenlicht verändern. Die unterschweflichte Säure hat, nach Herschels Versuchen, eine ausgezeichnet grofse Verwandtschaft zum Silberoxyd, obgleich die Verbindung nicht von langer Dauer ist, und sehr bald zersetzt wird. Wenn man einer verdünnten Auflösung von neutralem, salpetersaurem Silberoxyd, in kleinen Portionen, eine verdünnte Auflösung eines neutralen unterschweflichtsauren Salzes zumischt, so erhält man einen weifsen Niederschlag, der nach einigen Augenblicken wieder aufgelöst wird. Setzt man allmählig so viel zu, dafs der Niederschlag beständig wird, aber nicht so, dafs sich das Silbersalz völlig zersetzt, so bekommt man eine schmutziggraue, flockige Masse, die sich unverändert erhält; und die Flüssigkeit, die unterschweflichtsaures Silberoxyd enthält, hat einen zuckersüfsen Geschmack, und wird von Salzsäure oder ihren Salzen nicht niedergeschlagen. Setzt man aber einen Ueberschufs vom Fällungsmittel zu, so wird der Niederschlag zu Schwefelsilber reducirt, und das Fällungsmittel in ein schwefelsaures Salz verwandelt. Sogar das neutrale unterschweflichtsaure Silberoxyd wird allmählig zerstört und ein Theil davon in schwefelsaures, ein anderer Theil in Schwefelsilber verwandelt. Schlägt man unterschweflichtsauren Baryt mit Schwefelsäure nieder, und setzt im Augenblick des

Niederschlagens salzsaures Silber zu, so wird dieses aufgelöst. Die Flüssigkeit bekommt einen zuckersüſsen Geschmack, und wenn man sie filtrirt und Alkohol zusetzt, so wird das unterschweflichtsaure Silberoxyd niedergeschlagen. Diese Säure hat also eine stärkere Verwandtschaft zum Silber, als irgend eine andere. Sie bildet eine Menge sehr merkwürdiger Doppelsalze mit dem Silberoxyd und mit mehreren Basen, wovon das Weitere unten erwähnt werden soll. Salpetersaures Silberoxyd wird erhalten, wenn man Silber in Salpetersäure auflöst. Die Auflösung schieſst bei der Abkühlung in undurchsichtigen, tafelförmigen oder schuppigen, in der Luft unveränderlichen Krystallen an. Es bedarf zu seiner Auflösung ein gleiches Gewicht kalten Wassers, und kochender Alkohol löst $\frac{1}{4}$ seines Gewichts davon auf, welches jedoch beim Erkalten gröſstentheils niedergeschlagen wird. Dieses Salz verändert nicht, so wie die meisten Metallsalze, die Farbe der Lackmustinctur, oder des damit bestrichenen Papiers. Das Salz nimmt vom Sonnenlicht eine schwarze Farbe an, schmilzt bei einer erhöheten Temperatur zu einer farbenlosen Salzmasse, die, bei einer noch höheren, eine schwarze Farbe annimmt. Legt man einige kleine Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd auf einen Amboſs von Eisen, und höchstens ein halbes Gran Phosphor darauf, und giebt nachher einen Schlag mit einem Hammer, so entsteht eine Verpuffung mit starkem Knall; diesen Versuch kann man mit einer gröſseren Quantität nicht anstellen, weil es sonst leicht schädliche Folgen haben kann. Wird Phosphor in eine sehr verdünnte Auflösung des Salzes hineingelegt, so bekleidet er sich bald mit metallischem Silber, der Phosphor löst sich auf und läſst endlich eine hohle Rinde von Silber zurück. Madame Fulham fand, daſs, wenn ein Stück Seide in eine Auflösung des neutralen Salzes eingetaucht, und darauf in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glocke gehängt wird, sich das Zeug erst braun färbt und darauf metallisch wird, je nachdem die Reduction des Silbers fortfährt; die Oberfläche hat aber ein unebenes, metallisches Ansehen, und spielt hie

und da mit den Farben des Regenbogens. Auch wenn die Auflösung dieses Salzes mit Kohle gekocht, oder mit einem eingelegten Stück Kohle dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, reducirt sich, nach Rumford's Versuchen, das Silber auf der Kohle. Eine Auflösung dieses Salzes in Wasser giebt allen thierischen Stoffen, die damit bestrichen werden, eine schwarze, oder, wenn die Auflösung sehr verdünnt war, eine braune Farbe, und diese Farbe kann nicht weggewaschen werden. Sogar dem Marmor, dem Agat und dem Jaspis, giebt es schwarze Farbe, wenn sie, damit bestrichen, dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Man schwärzt Haare und Bart mit einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Aether, womit die Haare mit der Vorsicht bestrichen werden, daſs die Haut nicht davon getroffen wird, welche auch dadurch schwarz werden würde. Löst man das neutrale Salz in ein wenig mit Gummi versetztem Wasser auf, so kann man sich dieser Auflösung bedienen, um auf Leinewand und Baumwolle zu zeichnen. Man bestreicht vorher die Stelle mit einer Auflösung von Pottasche, und trocknet es, damit das Zeug steif wird und eine glatte Oberfläche annimmt; dann schreibt man mit der Silberauflösung darauf und läſst das Geschriebene eine Weile im Fenster, am besten im Sonnenschein liegen. Nach einem Tage wird die Stelle mit Wasser gewaschen, und das Geschriebene hat jetzt eine schwarze Farbe, die nicht mehr ausgelöscht werden kann. Die Pottasche dient theils um das Zeug steif zu machen, theils um das Silbersalz zu zersetzen und die Einwirkung der Salpetersäure auf das Zeug zu verhindern. Eine Auflösung dieses Salzes in Wasser widersteht der Fäulniſs besser, als irgend ein anderer Stoff; Fleisch und thierische Stoffe, die damit übergossen werden, erhalten sich unverändert. Wasser, welches $\frac{1}{12000}$ davon enthält, geräth nicht in Fäulniſs, wenn es noch so lange aufbewahrt wird, und wenn das Wasser gebraucht werden soll, kann das Silber mit ein Paar Tropfen einer Kochsalzauflösung ausgefällt werden. Salpetersaures Silberoxyd dient als Arzeneimittel, sowohl zum inneren als

zum äuſserlichen Gebrauch. Im ersteren Falle wendet man es im krystallisirten Zustande an, und es wird dann in den Officinen *Argentum nitratum* genannt; im letzteren Falle schmilzt man es, bis es eine schwarze Farbe annimmt, gieſst die geschmolzene Masse in Formen zu Stangen, die man *causticum lunare* oder *lapis infernalis* nennt, und bedient sich derselben als ein Aetzmittel, um wildes Fleisch und andere Auswüchse damit wegzunehmen. Es geschieht oft, daſs man in den Apotheken dieses von kupferhaltigem Silber bereitet erhält; in diesem Fall giebt es eine grüne oder blaugrüne Auflösung, und plagt den Kranken sehr, ätzt aber weniger. Die Ursache dieser Ungleichheit ist, daſs das Silbersalz vom nassen Flecken, den es bei der Berührung unmittelbar trifft, zersetzt wird, und auf diese Stelle seine Wirkung ausübt, ohne sich zu verbreiten. Das Kupfersalz wird dagegen von den Flüssigkeiten der Stelle aufgelöst, verbreitet sich in der Wunde, und reitzt und plagt den Kranken, ohne zu ätzen. Salpetersaures Silberoxyd enthält kein Krystallwasser. — Salpetrichtsaures Silberoxyd mit überschüssiger Basis erhält man, wenn Silberpulver mit einer neutralen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Stunde, oder so lange sich etwas Silber auflöst, gekocht wird, so wie wir es in der Folge bei dem Blei sehen werden. Dieses Silbersalz giebt eine hellgelbe Auflösung, die schwer krystallisirt; abgedampft, bis ihr eigenthümliches Gewicht 2,4 ist, hat sie noch keine Neigung zur Krystallisation; aber noch mehr abgedampft, gesteht sie zu einer Salzmasse. Wird diese mit Wasser übergossen, so zersetzt sich das Salz in ein neutrales, welches aufgelöst wird, und in ein überbasisches, welches als ein gelbes Pulver unaufgelöst zurückbleibt. Man kann das neutrale Salz auch erhalten, wenn das basische mit Salzsäure neutralisirt und das niedergeschlagene salzsaure Salz abgeschieden wird. Das salpetrichtsaure Salz wird in der Luft zu salpetersaurem oxydirt. Proust entdeckte dieses Salz und sah es als ein salpetersaures Silberoxydul an. Verschiedene der von ihm damit angestellten Versuche ver-

dienen angeführt zu werden. Die Auflösung des basischen Salzes schlug Lackmustinctur als blaue Lackfarbe nieder, und die Auflösung wurde neutral. Coccionelltinctur gab damit eine violette, das salpetersaure Salz dagegen eine Scharlachfarbe, und die Indigauflösung in Schwefelsäure wurde ganz farbenlos, wobei sich Silber reducirte. Kaustisches Ammoniak schlug daraus metallisches Silber nieder, und die Auflösung enthielt nachher keine salpetrichte Säure, sondern Salpetersäure, Ammoniak und Silberoxyd, letzteres im Ueberschuſs von Ammoniak aufgelöst. Tröpfelt man einige Tropfen des basischen, salpetrichtsauren Salzes in kochendes Wasser, so wird das Gemenge zuerst gelb, dann roth und endlich schwarz, und die salpetrichte Säure wird auf Kosten des Oxyds zur Säure oxydirt.

Salzsaures Silberoxyd ist ein unauflösliches, weiſses Pulver, welches aus allen Silbersalzen, die unterschweflichtsauren Salze ausgenommen, gefällt wird, wenn sie mit Salzsäure oder mit salzsauren Salzen behandelt werden. Es hat Anfangs ein groſses Volumen, und ist käseähnlich, aber es sammelt sich in der Wärme zu einer schweren, schneeweiſsen Masse. In Wasser ist es unauflöslich, und man kann den geringsten Gehalt von Salzsäure oder eines salzsauren Salzes in Wasser entdecken, wenn man einen Tropfen einer Auflösung von Silber in Salpetersäure eintröpfelt. Die Flüssigkeit opalisirt nach einigen Augenblicken, und wenn man sie in's Sonnenlicht stellt, so nimmt sie eine weinrothe Farbe an und setzt nach einiger Zeit ein dunkelbraunes Pulver ab. Die Empfindlichkeit von diesem Reagens für Salzsäure ist, nach Pfaff, so groſs, daſs Salzsäure mit $113\frac{2}{3}$ Millionen mal so viel Wasser sich deutlich zu erkennen giebt, wenn sie mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt wird, welches jedoch bei der Mischung von Salzsäure mit $227\frac{1}{3}$ Millionen so viel Wasser kaum merkbar wird. Salzsäure löst das salzsaure Silberoxyd auf, besonders wenn sie concentrirt ist, und je nachdem es abgedampft wird, schieſst das Salz daraus wieder in octaëdrischen Krystallen an. Die Auflö-

sung wird durch Verdünnung mit Wasser niedergeschlagen. Von kaustischem Ammoniak wird es leicht aufgelöst, und das Salz schiefst wieder daraus an, wenn das Ammoniak verdampft. Bei einer wenig erhöheten Temperatur wird es zuerst röthlich und schmilzt nachher zur klaren gelblichen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten weifs ist und an Consistenz dem Horne ähnelt; von den älteren Chemikern erhielt es deswegen den Namen Hornsilber, *Luna cornea.* Geglüht wird es nicht zersetzt, nicht einmal durch Zusatz von Kohle, wenn diese vorher wohl ausgeglüht worden ist; leitet man aber Wasserdämpfe über das schmelzende Salz, oder über das Gemenge mit Kohlenpulver, so erhält man Salzsäure und Sauerstoffgas, und das Silber wird reducirt. Salzsaures Silberoxyd hat in ausgezeichnetem Grade die Eigenschaft der übrigen Silbersalze, im Sonnenlicht geschwärzt zu werden. Scheele hat durch interessante Versuche gezeigt, dafs dieses von einer vom Lichte verursachten Reduction des Silberoxyds herrührt; denn als er eine Flasche mit einem Gemenge von Wasser und salzsaurem Silberoxyd eine Zeit, bis zum Schwarzwerden, im Sonnenscheine stehen liefs und das Wasser darauf abgofs, so schlug dieses Wasser aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd salzsaures Silberoxyd nieder, und als die schwarze Masse mit kaustischem Ammoniak übergossen wurde, liefs dieses metallisches Silber unaufgelöst zurück. Ich habe aufserdem bei der Lehre vom Lichte diese interessante Erscheinung schon erwähnt. Ich mufs hier nur hinzufügen, dafs, wie lange man auch das salzsaure Silber dem Einflufs des Lichts aussetzen mag, die Zersetzung doch nicht über eine gewisse Grenze geht, die in einer sehr kurzen Zeit erreicht wird, welches Ritter dadurch zu erklären suchte, dafs die an der Oberfläche hervorgebrachte Reduction von einer darunter statt findenden Oxydation der geschwärzten Theile begleitet wird. Man bedient sich beim Analysiren der Unauflöslichkeit des salzsauren Silbers, um die Menge der Salzsäure zu bestimmen. Bei diesen Versuchen ist es am besten, es aus einer warmen Auflösung niederzuschlagen,

und, wenn andere Umstände es nicht verbieten, die Flüssigkeit mit Salpetersäure ein wenig sauer zu machen, weil der Niederschlag dann leichter abgeschieden wird oder zusammenbackt, wodurch er sich leichter auswaschen läſst. In einer völlig neutralen Flüssigkeit hält sich ein Theil des Niederschlags lange aufgeschlämmt, und die Flüssigkeit sieht milchicht aus, wobei sie gewöhnlich trübe durchs Filtrum geht. Man thut wohl, wenn man sie anfangs mit Wasser wäscht, welches mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt worden ist, weil es sonst bisweilen geschieht, daſs, wenn die Salzauflösung ausgespühlt ist und das reine Wasser zugegossen wird, die Flüssigkeit mit milchichter Trübung durchgeht; eine Eigenschaft, die sehr viele sonst unauflösliche Körper zeigen. — Man wendet bisweilen salzsaures Silberoxyd an, um die Skale an den Thermometern und Barometern zu versilbern. Dieses wird so gemacht, daſs das salzsaure Silber mit 3 Th. calcinirter Pottasche, 1 Th. geschlämmter Kreide und etwas mehr als 1 Th. Kochsalz, genau gemischt wird. Nachdem man die Oberfläche des Messings mit Hutfilz und Trippel wohl reingemacht hat, wird sie mit Salzwasser angefeuchtet und ein wenig von der Mischung mit dem Finger darüber eingerieben, bis die Oberfläche des Metalls mit Silber überzogen ist. Das Pulver wird dann wohl abgewaschen und das versilberte mit einem weichen wollenen Lappen abgetrocknet, wornach es mit einem farbenlosen Firniſs überzogen werden muſs. Oxydirt salzsaures Silberoxyd erhält man, wenn Wasser mit dem Superoxydul der Salzsäure gesättigt wird, welches mit überschüssigem, kohlensaurem Silberoxyd gemengt worden ist. Das Salz ist in Wasser leicht auflöslich. 2 Th. kochendheiſses Wasser lösen einen Theil des Salzes auf, welches beim Erkalten zum Theil in kleinen, undurchsichtigen, rhomboidalischen Krystallen anschieſst. In Alkohol ist es auflöslich. Es wird von Salzsäure, Salpetersäure und sogar von Essigsäure zersetzt. Durch Salzsäure-Superoxydul oder Chlor wird es auf die Art zerlegt, daſs sich bei seiner Verbindung damit Salzsäure bildet, und

oxydirte Salzsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Die Krystalle dieses Salzes schmelzen, wenn sie erhitzt werden, geben darauf Sauerstoffgas, und lassen Hornsilber zurück. Mit Schwefel gemischt, verpuffen sie bei einem gelinden Druck mit noch gröfserer Heftigkeit, als oxydirt salzsaures Kali. Jodsaures Silberoxyd hat eine bleiche, hellgelbe Farbe, ähnelt aber übrigens dem salzsauren Salze im Ansehen und in der Unauflöslichkeit. Man kann es jedoch leicht von salzsaurem Silberoxyd dadurch unterscheiden, dafs es in kaustischem Ammoniak sehr schwer auflöslich ist, und dafs es vom Sonnenlicht langsamer geschwärzt wird. Es schmilzt ziemlich leicht, und nimmt dann eine röthliche Farbe an. Von Schwefelsäure wird es nicht leicht zersetzt. Oxydirt jodsaures Silberoxyd ist ein weifser, unauflöslicher Niederschlag, welcher in kaustischem Ammoniak auflöslich ist. Versetzt man diese Auflösung mit schweflichter Säure, so schlägt sich jodsaures Silberoxyd nieder, und die schweflichte Säure wird in Schwefelsäure verwandelt. Phosphorsaures Silberoxyd kann nicht neutral erhalten werden, sondern wenn man salpetersaures Silberoxyd mit einem neutralen phosphorsauren Salze niederschlägt, wird die Auflösung sauer, und es setzt sich ein gelbes Pulver ab, welches basisches phosphorsaures Silberoxyd ist. Es löst sich in einem Ueberschufs von Phosphorsäure auf, und wenn die Auflösung abgedampft wird, erhält man ein weifses Salz in kleinen Krystallen, welches von Wasser zersetzt wird und ein basisches Salz zurückläfst. Wird abgedampfte Phosphorsäure in einem Silbertiegel geschmolzen, so reducirt sich ein wenig Phosphor durch das Silber, und wenn die Säure nachher aufgelöst wird, findet man sie silberhaltig, wobei glänzende Flittern von Phosphorsilber in der Flüssigkeit umherschwimmen. Phosphorichte Säure reducirt das Silberoxyd, besonders wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Kohlensaures Silberoxyd ist ein weifses, unauflösliches Pulver. Flufsspathsaures Silberoxyd ist, nach Gay-Lussac und Thenard, ein auflösliches Salz, welches nicht krystallisirt und nach dem

Eintrocknen aus der Luft wieder Feuchtigkeit anzieht. Es schmilzt bei einer höheren Temperatur, so wie das salzsaure Salz, und die geschmolzene Masse wird in Wasser wieder aufgelöst. Bei einer noch höheren Temperatur wird die Flusspathsäure ausgetrieben, und die geschmolzene Masse überzieht sich mit einer dünnen Haut von Silber, die sich allmählig verdickt. Kieselhaltige Flusspathsäure, oder kieselhaltiges, flusspathsaures Alkali, schlagen hingegen aus Silberauflösungen ein weißes, unauflösliches Pulver nieder, welches ein Doppelsalz von Flusspathsäure, Silberoxyd und Kieselerde ist, und welches von Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt werden kann. Boraxsaures Silberoxyd erhält man, wenn eine neutrale Auflösung von Silber in Salpetersäure mit Boraxsäure gemischt wird, wobei dieses Salz sich als ein schweres krystallinisches Pulver niederschlägt, welches in Wasser schwer aufzulösen, aber nicht unauflöslich ist. Selensaures Silberoxyd erhält man, wenn salpetersaures Silberoxyd mit Selensäure gemischt wird, wobei sich die neue Verbindung als ein weißes Pulver abscheidet. Es ist in geringem Grade in kochendem Wasser auflöslich. Kochende Salpetersäure löst es auf, aber es wird wieder niedergeschlagen, wenn man kaltes Wasser zugießt. Wird die Auflösung mit kochendem Wasser verdünnt, so trübt sie sich nicht, und wenn man sie einem langsamen Erkalten überläßt, so krystallisirt das Salz in weißen Nadeln. Es wird vom Tageslicht nicht geschwärzt, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie salzsaures Silberoxyd, und giebt nach dem Erkalten eine undurchsichtige, weiße, spröde, im Bruch krystallinische Masse. In strenger Hitze entwickelt sich Sauerstoffgas, es verfliegt Selensäure, und das Salz wird mit einem Häutchen von Silber überzogen. Arseniksaures Silberoxyd verhält sich wie das phosphorsaure Salz, und schlägt sich als ein bräunliches Pulver, welches ein basisches Salz ist, nieder. Wird Arseniksäure bis zum Schmelzen mit Silber erhitzt, so löst sich das Silber mit Entwickelung arsenichter Säure auf, und die Masse schmilzt zum farbenlosen Glase, welches einen

Ueberschuſs von Säure enthält. Das Wasser löst die Säure auf, und das gelbe Salz bleibt unaufgelöst zurück. In einer hohen Temperatur erhält man daraus Sauerstoffgas, arsenichte Säure, und es hinterläſst Arseniksilber. Arsenichtsaures Silberoxyd wird als ein gelbes Pulver, welches allmählig eine dunkelgraue Farbe annimmt, von arsenichtsauren Salzen aus Silberauflösungen niedergeschlagen. Marcet schlug salpetersaures Silberoxyd als das empfindlichste Reagens für arsenichte Säure vor, und gab zur Entdeckung dieser Säure folgende Vorschrift: Man mischt salpetersaures Silberoxyd mit überschüssigem Ammoniak, und taucht in diese Auflösung eine gläserne Röhre, die darauf in die arsenikhaltige Flüssigkeit eingeführt wird, wobei sich ein wolkenähnliches, gelbes Präcipitat um die Röhre bildet und zu Boden sinkt. Dieses gelingt zwar, wenn die Flüssigkeit von organischen Stoffen, von Salzsäure und Phosphorsäure frei ist, aber wenn diese darin enthalten sind, muſs man auf die Art verfahren, wie ich es bei der Arsenikprobe angeführt habe. Molybdänsaures und wolframsaures Silberoxyd sind beide weiſs, unauflöslich und pulverförmig. Chromsaures Silberoxyd wird in der Kälte mit purpurrother, und in der Wärme mit rothbrauner Farbe niedergeschlagen. Enthält die Auflösung einen Ueberschuſs an Säure, so ist der Niederschlag carminroth, und wenn sie zugleich warm ist, wird viel vom Salze zurückgehalten, welches nachher in rubinrothen Krystallen anschieſst. Dieses Salz nimmt im Tageslicht eine braune Farbe an. Es wird von Salpetersäure aufgelöst. In strenger Hitze flieſst es, zersetzt sich und hinterläſst metallisches Silber und eine Schlacke von Chromoxyd. Antimonsaures, tellursaures und tantalsaures Silberoxyd, sind unauflösliche, weiſse Niederschläge. Essigsaures Silberoxyd wird erhalten, wenn man das kohlensaure Oxyd in Essig auflöst. Es schieſst in nadelförmigen Krystallen an, die Perlenmutterglanz haben, und leicht und voluminös sind. Es fordert 100 Th. kaltes Wasser zu seiner Auflösung, und man kann es daher am besten erhalten, wenn concentrirte

Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Kali zusammengemischt werden, wobei der erhaltene Niederschlag abgeschieden, in kochendem Wasser aufgelöst und krystallisirt wird. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht zersetzt, stöſst Essigsäure aus, und giebt, in offenen Gefäſsen, reines metallisches Silber, welches die Form der Krystalle behält. Destillirt man dieses Salz, so giebt es, nach Chenewix, concentrirte Essigsäure, die ziemlich rein und von der ätherartigen Flüssigkeit frei ist, welche bei der Destillation anderer essigsaurer Metallsalze hervorgebracht wird. Kleesaures Silberoxyd ist ein weiſses, unauflösliches Pulver, welches bei einer höheren Temperatur schwach explodirt. Weinsteinsaures Silberoxyd ist ein weiſses, schwerauflösliches Pulver. Citronensaures Silberoxyd ist ein weiſses, schwer auflösliches Pulver, welches bei der Destillation zersetzt wird und brenzlichen Essig giebt. Benzoësaures Silberoxyd ist in kaltem Wasser schwer auflöslich, aber es wird von kochendem Wasser aufgelöst, woraus es in Pulverform wieder niedergeschlagen wird. Bernsteinsaures Silberoxyd läſst sich nur langsam auflösen, krystallisirt in langen, dünnen Blättern. Ameisensaures Silberoxyd schieſst langsam in leicht auflöslichen, rhomboidalischen Krystallen an. Die mit Kunst hervorgebrachte Ameisensäure wird vom Silberoxyd zersetzt. Es entbindet sich Kohlensäure und das Silber wird reducirt. Durch doppelte Zersetzung von ameisensaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd, bekommt man jedoch eine Verbindung, die sich einige Zeit erhält. Künstliches ameisensaures Blei reducirt das Silber aus einer Auflösung in Salpetersäure. Schleimsaures und äpfelsaures Silberoxyd sind unauflöslich, und werden aus salpetersaurem Silberoxyd gefällt, wenn diese Säuren in eine Auflösung desselben eingetröpfelt werden. Blausaures Silberoxyd, oder vielmehr Silbercyan, erhält man, wenn man Blausäure zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzusetzt. Der Wasserstoff der Blausäure reducirt das Silberoxyd, und das Silbercyan wird als ein wei-

ſses Pulver niedergeschlagen. Es ist unauflöslich, sowohl in Wasser, als in Salpetersäure und Schwefelsäure, wenn diese nicht concentrirt und stark erhitzt sind. Von Salzsäure wird es leicht zersetzt; dieses geschieht auch durch Schwefelwasserstoff und Hydrothionalkali. Von kaustischen Alkalien, im Gegentheil, wird es nicht zersetzt, aber in kaustischem Ammoniak löst es sich leicht auf. Geglüht wird es zerlegt, und wenn es gut getrocknet ist, giebt es Silber und Cyan; aber enthält es Wasser, so giebt es ein Gemenge von Blausäure und Cyanogen, und es bleibt ein mit Kohle gemengtes Silber zurück. Mit blausauren Alkalien und alkalischen Erden giebt es eigene Verbindungen, die ich bei den Doppelsalzen erwähnen werde. Galläpfelinfusion schlägt Silbersalz mit rother Farbe nieder, und diese Farbe wird beim Trocknen kaffeebraun.

Doppelsalze.

Das Silber bildet mehrere Doppelsalze, von welchen wenige bekannt sind. Es ist wahrscheinlich, daſs mehrere Silbersalze mit Ammoniak Doppelsalze hervorbringen. Schweflichte Säure, Silberoxyd und Ammoniak geben ein auflösliches Salz, welches in der Luft allmählig zersetzt wird. Die unterschweflichte Säure giebt, nach Herschels Versuchen, Doppelsalze von Silberoxyd mit mehreren Basen, in welchen dieses Oxyd sich weit besser unzersetzt erhält, als im einfachen Salze; und diese Bildung der Doppelsalze geschieht mit einer solchen Verwandtschaft, daſs das Silberoxyd auch aus den unterschweflichtsauren Alkalien die Hälfte der Base verjagt, wodurch die Auflösung den Geschmack des kaustischen Alkali's annimmt. Die auflöslichen unterschweflichtsauren Salze lösen sehr leicht alle unauflöslichen Silbersalze auf, indem sie sie zersetzen, auſser dem arseniksauren und dem jodsauren, von welchen ersteres langsam, und das letztere bloſs zum Theil aufgelöst wird. Schwefelsaures Silberoxyd wird von diesen in Schwefelsilber verwandelt, und es entsteht freie Schwefelsäure. Die neutralen Doppelsalze haben einen, im höchsten Grade zuckersüſsen, gar

nicht metallischen Geschmack. Man bereitet sie auf die Art, daſs eine neutrale Auflösung von irgend einem unterschweflichtsauren Salze mit frisch gefälltem, wohl gewaschenem, salzsaurem Silberoxyd gemischt wird, welches man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich noch etwas auflöst, worauf die Flüssigkeit filtrirt, und mit viel Alkohol gemischt wird, welcher die Verbindung niederschlägt. Diese wird mit ein wenig Alkohol gewaschen, ausgepreſst, und in luftleerem Raume über Schwefelsäure getrocknet. Diese Salze werden durch die Wärme zersetzt, sie müssen daher kalt bereitet werden. Löst man das Salz in Wasser auf, und versetzt die Auflösung mit mehr Silberoxyd, so bildet sich eine, an unterschweflichtsaurem Silberoxyd reichere Verbindung, die sich als eine weiſse, voluminöse, pulverförmige, krystallinische Masse niederschlägt, in Wasser sehr schwer auflöslich ist, von Ammoniak aber aufgelöst wird, und der Auflösung einen intensiven, süſsen Geschmack giebt. Nach Herschels Versuchen scheinen die auflöslichen Doppelsalze so zusammengesetzt zu sein, daſs der Sauerstoff des Silberoxyds die Hälfte von dem der anderen Base ist, und in den schwer auflöslichen hingegen so, daſs der Sauerstoff in beiden Basen gleich ist. Herschel hat die Doppelsalze mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Strontianerde und Bleioxyd untersucht. Die Kali- und Natronsalze krystallisiren. Das Ammoniaksalz schieſst in Blättern an, die man durch Abdampfung des zum Niederschlagen des Salzes angewandten Alkohols erhält. Dieses Salz wird nach und nach zersetzt. Es ist so süſs, daſs der Eindruck im Schlunde davon schmerzlich ist. 1 Theil davon theilt 32,000 Th. Wasser eine merkbare Süſsigkeit mit. Von Strontianerde scheint nur das an Silbersalz reichere, schwer auflösliche Salz existiren zu können, denn wenn man unterschweflichtsaure Strontianerde mit salzsaurem Silberoxyd behandelt, wird alles niedergeschlagen, die Flüssigkeit erhält keinen süſsen Geschmack und wird vom Schwefelwasserstoff kaum merklich dunkeler gefärbt. Man erhält das Bleisalz, wenn salpetersaures Bleioxyd zu

einer Auflösung des doppelten Kalksalzes gemischt wird, wobei salpetersaure Kalkerde in der Flüssigkeit zurückbleibt, und das metallische Doppelsalz als ein weiſses Pulver niedergeschlagen wird. Salzsaures Silberoxyd und Ammoniak bilden ein Doppelsalz, wenn man das Silbersalz in kochendheiſsem, concentrirtem, kaustischem Ammoniak auflöst, und die Auflösung in einem verschlossenen Gefäſse langsam erkalten läſst, wobei groſse, weiſse, undurchsichtige Krystalle anschieſsen, die in der Luft Ammoniakgas ausdunsten und ein poröses Skelett von salzsaurem Silberoxyd hinterlassen. Trockenes, sogar geschmolzenes salzsaures Silberoxyd, absorbirt, nach Faraday's Versuchen, Ammoniak mit Heftigkeit, wobei es anschwillt und seine Form verändert. Das Ammoniakgas entweicht wieder in der Luft. Aus Kleesäure, Ammoniak und Silberoxyd besteht vermuthlich ein, von Brugnatelli entdecktes, mit dem vorher beschriebenen Knallquecksilber analoges, Knallsilber. Es wird, nach Wagenmanns Vorschrift, auf folgende Art bereitet: 1 Drachma Silber wird in 1 Unze reiner Salpetersäure von 1,18 e. Gewicht aufgelöst. Die Auflösung wird bis um + 60° erwärmt, darauf vom Feuer genommen und mit 1 Unze Alkohol von 0,85 e. Gewicht gemischt, dann bis zur vorigen Temperatur erhitzt, und mit einer halben Unze dampfender, rother Salpetersäure von 1,48 e. Gewicht gemengt. Das Gemenge fängt an in Gährung zu kommen, trübt sich nach einer Weile und setzt ein krystallinisches Pulver ab. Sollte die Gährung aufhören, ohne daſs sich dieses Pulver absetzt, so erwärmt man das Gemenge aufs Neue, bis sie sich wieder einstellt. Es scheinen bei dieser Gelegenheit gleiche Prozesse statt zu finden, wie bei der Bereitung des Knallquecksilber, und es bildet sich eine Menge Salpeteraether. Sobald sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, verdünnt man das Gemenge mit destillirtem Wasser, um eine stärkere Einwirkung der Salpetersäure, die sonst den Niederschlag allmählig zersetzen würde, zu verhindern. Eine einfachere Art, es zu bereiten, ist folgende: 100 Gr. feinge-

riebenes, geschmolzenes, salpetersaures Silberoxyd werden in ein geräumiges Weinglas eingelegt und mit einer Unze lauwarmen Alkohol übergossen, womit das Pulver umgerührt wird. Man gieſst darauf eine Unze dampfende Salpetersäure auf einmal zu. Die Masse kommt nun in ein heftiges Aufwallen, und wenn das schwarze Pulver am Boden des Glases weiſs geworden ist, gieſst man aus einem Theekessel kaltes Wasser aufs Pulver, wodurch alle Wirkung mit einmal aufhört. Die ganze Operation dauert nur ein Paar Minuten. Bei der Herausnahme des Pulvers muſs man sich in Acht nehmen, sich keines harten Körpers zu bedienen, nicht einmal einer Feder, um die Masse aufs Filtrum zu bringen, sondern es muſs nur mit Wasser ausgespühlt werden, weil man Beispiele gehabt hat, daſs die noch nasse Masse von einer eingesteckten gläsernen Röhre explodirt hat, und der Operator von der Explosion getödtet worden ist. Man wäscht es aus dem Filter wohl mit Wasser, und behält es unter Wasser, bis man sich desselben bedienen will, wo man kleine Portionen, höchstens ein oder zwei Gran auf einmal, auf Löschpapier legt, und bei einer sehr gelinden Wärme mit Behutsamkeit trocknet. Dieses Pulver hat die Eigenschaft, mit Explosion abzubrennen, und zwar in beinahe gleichem Grade als das vorerwähnte Knallsilber, und es übertrifft bedeutend sowohl Knallquecksilber, als Knallgold. Ein halbes Gran auf eine glühende Kohle geworfen, knallt wie ein Pistolenschuſs. Der elektrische Funke, ein hartes Aufdrücken, ein Hammerschlag oder die Berührung mit einer, mit concentrirter Schwefelsäure angefeuchteten gläsernen Röhre, zünden es an, und wenn das Präparat dem Sonnenschein ausgesetzt gewesen ist, soll es, nach Trommsdorff, bei der gelindesten Berührung explodiren. Man hat ganz kleine Stücke davon zwischen die zwei Blätter einer Spielkarte eingelegt, und diese verpuffen mit einem starken Knall, wenn die Stelle über die Flamme eines Lichts gehalten wird. Diese knallende Kartenblätter haben den Namen Knallfidibus erhalten. Eine Art, dieses Präparat anzuwenden, ist folgende: Man schneidet von

von Papier $2\frac{1}{4}$ Zoll breite Streifen, so lang wie man sie zu haben wünscht, mit einer Scheere ab. Am Ende jedes Streifens befestigt man mit Gummi- oder Leimwasser ein wenig grobes Glaspulver, etwa $\frac{1}{4}$ Zoll weit. Sowohl oberhalb des Glaspulvers, als auf dem mit Gummiwasser befeuchteten Papier, streut man ein wenig Knallsilber, und läfst die Streifen an der Luft trocknen. Man legt sie nachher mit den so armirten Enden mit dem Knallsilber nach innen etwas zusammen, so dafs das Knallsilber nicht gegen das Glaspulver, sondern gegen das Papier zu liegen kommt; an den Enden der beiden Streifen befestigt man dann einen Umschlag von Papier, der die Enden der Streifen dicht an einander drückt, ohne aber dadurch die Verschiebbarkeit beider Streifen gegen einander zu verhindern, wenn man sie dann nach der Länge auseinanderzieht, so werden sie zusammengedrückt, gerade wenn das Knallsilber über das Glas gleitet, und es entsteht dann die Explosion. Man hat sie angewandt, um sie auf Reisen an die Thüre des Schlafzimmers zu befestigen, damit man beim Oeffnen der Thüre vom Knall geweckt werde. Man pflegte auch kleine Papiertüten zu machen, worin man das Glaspulver mit ein wenig Knallsilber einlegte, und die Oeffnung zuleimte. Wenn diese heftig gegen den Fufsboden geworfen werden, oder wenn jemand darauf tritt, explodiren sie. Man mufs jedoch sich sehr hüten, dieses gefährliche Mittel zu Ueberraschungen anzuwenden, weil gerade durch diese Ueberraschung Unglücksfälle oft eingetreten sind, die in den meisten Ländern Polizeiverbote gegen die Anwendung des Knallsilbers zu diesem Endzweck veranlafst haben. Vorsichtsmafsregeln, die bei der Bereitung des Präparats nicht aufser Acht gelassen werden müssen, sind: *a)* dafs es in einem so geräumigen Gefäfse bereitet wird, dafs es nicht überläuft; denn wenn das Knallsilber an der auswendigen Seite des Glases trocknet, explodirt es oft wenn es weggenommen werden soll; *b)* dafs man sich nicht der noch warmen Flüssigkeit, worin sich das Knallsilber bildet, mit einem brennenden Lichte nähert, denn die Aetherdämpfe entzünden sich dann

II. 22

in einiger Entfernung vom Gefäfs, und die Masse explodirt; und *c)* dafs man, wie schon angeführt ist, die Flüssigkeit nicht mit einem harten Körper umrührt, weil man Beispiele hat, dafs sie durch Umrühren mit einer gläsernen Röhre explodirt hat *). Weinsteinsäure, Kali und Silberoxyd geben ein unauflösliches, pulverförmiges Doppelsalz. Salpetersäure, Quecksilberoxyd und Silberoxyd, geben ein in Wasser leicht auflösliches Doppelsalz, welches in Prismen anschiefst und vom Wasser nicht zerlegt wird. Es ist so zusammengesetzt, dafs beide Oxyde dieselbe Menge Sauerstoff enthalten. Das Cyansilber, wenn es mit Cyankalium, Cyannatronium, Cyancalcium, Cyanbarium, Cyanstronstium, oder mit blausaurem Ammoniak behandelt wird, wird von diesen zu einer farbenlosen Flüssigkeit aufgelöst, die keinen Geruch hat, und anfangs einen süfslichen, nachher aber einen höchst unangenehmen Geschmack hat. Diese Verbindungen sind von v. Ittner entdeckt. Sie werden weder von salzsauren Salzen, noch von ätzenden Alkalien niedergeschlagen, wohl aber von allen den stärkeren Säuren, die das gewöhnliche eisenhaltige Blutlaugensalz zersetzen können. Sie sind in Alkohol unauflöslich, und lassen sich da-

*) Möge folgende Anekdote von diesem Präparat den jüngeren Lesern zur warnenden Erinnerung dienen. Ein reisender Opticus, der sich vermuthlich mit der Bereitung von Knallfidibus beschäftigte, hatte nach dem Orte, wo er sich aufhielt, eine kleine Dose mit diesem Präparat kommen lassen. Er mufste sie im Posthause öffnen, um ihren Inhalt zu zeigen. Als er den Deckel wieder aufsetzte, war vermuthlich ein Korn dazwischen liegen geblieben, und die Masse explodirte in seiner Hand, die gröfstentheils abgeschlagen wurde, und wovon die kleinen Knochenstücke unter den Tisch gefunden wurden, dessen mehrere Zoll dicke Platte zugleich durchlöchert ward. Kleine Stücke der Dose schienen die Brust an mehreren Stellen aufgeritzt zu haben, und der Unglückliche starb am 11ten Tage. Es wurde keiner von den Postbedienten beschädigt, und der Heftigkeit des Knalls ungeachtet, welcher ihnen für einige Zeit lang das Gehör benahm, ging keine Fensterscheibe entzwei, welches durch eine weit schwächere Explosion von Pulver nothwendig geschehen wäre.

durch aus Wasser niederschlagen. Die Kohlensäure der Luft verändert sie nicht. Das Kalisalz ist durch Abdampfen leicht zum Krystallisiren zu bringen, und sie geben dann durchsichtige, farbenlose, federähnliche Krystalle. Werden diese auflöslichen Doppelsalze mit neutralen Metallsalzen gemischt, so schlägt sich das Cyansilber mit dem zugesetzten Metall, das sich mit dem Cyan verbunden, nieder, und es entstehen doppelte Cyanverbindungen, die von gleicher Beschaffenheit mit denen sind, die man von den entsprechenden, eisenhaltigen, blausauren Salzen, oder den Doppelcyanverbindungen des Eisens mit anderen Metallen erhält, wovon ich beim Eisen ausführlicher reden werde.

Die Anwendung des Silbers zum ökonomischen Gebrauch ist allgemein bekannt. Das salpetersaure Silber ist ein vorzügliches inneres Heilmittel, als krampfstillend, nervenstärkend und zusammenziehend. Wenn es in concentrirter Form angewandt wird, ist es, wie ich oben angeführt habe, ein wirksames äußerliches Aetzmittel.

6. Quecksilber. *(Hydrargyrum.)*

Das Quecksilber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, eben so wie das Kupfer, das Silber und das Gold. Es kommt in den Bergwerken sehr selten vor. Bei Almaden in Spanien, bei Idria in Krain, im Zweibrückschen, bei Friaul in Istrien, und auf verschiedenen Stellen in Ost- und West-Indien, giebt es Quecksilbergruben. Es kommt theils gediegen vor in gröſseren oder kleineren Kugeln, in verhärtetem Thon oder Kalkspath eingemengt, gewöhnlich mit Schwefel verbunden als Zinnober, und zuweilen als salzsaures Quecksilberoxydul.

Das Quecksilber wird aus dem Zinnober auf verschiedene Weise geschieden. Im Zweibrückschen, wo diese Operation am vollkommensten gemacht wird, sortirt man das Erz mit der Hand, wodurch nur das Quecksilberhaltige ausgewählt wird. Man zerpocht es darauf zum Pulver, mischt es mit ungelöschtem Kalk, und legt

es in Retorten von Eisen, die mit gläsernen Vorlagen versehen sind. So lange Feuchtigkeit übergeht, bleiben die Vorlagen unlutirt, nachher werden sie aber mit Thon zugemacht, und man giebt ein stärkeres Feuer, wobei das Quecksilber überdestillirt. Diese Operation beruht darauf, daſs die Kalkerde das Quecksilber vom Schwefel trennt. Man erhält zwischen 12 und 20 Loth vom Centner Erz. In Spanien wird das Erz in eigenen Oefen geröstet, wobei der Schwefel verbrennt und das Quecksilber in Dämpfe verwandelt wird, die in Aludeln aufgefangen werden, welche so gestellt sind, daſs die Dämpfe darin condensirt werden können. Diese Operation bewirkt eine Ersparung an Brennmaterial, aber es geht viel Quecksilber verloren. Von Zweibrücken wird das Quecksilber in groſsen Flaschen von geschmiedetem Eisen ausgeführt, die mit einer wohl schlieſsenden eisernen Schraube verstopft werden. Aus Spanien dagegen kommt es in Säcken von Schafsfellen, wovon 2 bis 3 in einander gelegt sind.

Das auf diese Art bereitete Quecksilber ist ziemlich rein. Aber wenn es von fremden Metallen verunreinigt ist, muſs es umdestillirt werden, welches am besten mit kleineren Quantitäten in starken gläsernen Retorten geschieht, worin man vorher $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Quecksilbers Eisenfeile eingelegt hat. Vor der Retorte legt man eine mit Wasser halb gefüllte Vorlage, worin der Hals der Retorte so weit eingeführt wird, daſs er über dem Wasser steht, und wenn er nicht die gehörige Länge haben sollte, kann er mit einer Papiertüte verlängert werden. Dieses thut man, um zu verhindern, daſs das heiſse Quecksilber nicht unmittelbar aufs Glas falle, wodurch es leicht gesprengt werden würde. Bei dieser Operation kann jedoch das Quecksilber nicht chemisch rein erhalten werden, theils weil das Metall im Kochen öfters Tropfen mechanisch aufwirft, die mit in die Vorlage fallen, und theils weil gewisse Legirungen, z. B. von Wismuth und Zink, wirklich zum Theil mit dem Quecksilber überdestilliren. In seiner vollkommen-

sten Reinheit erhält man das Quecksilber nur, wenn es von reinem Zinnober, mit gleichem Gewicht Eisenfeilen gemischt, destillirt wird; oder wenn man den Zinnober mit 6mal seines Gewichts Mennige mischt, und dieses Gemenge destillirt, wobei Schwefelblei und schwefelsaures Blei in der Retorte zurückbleiben. Es verflüchtigt sich hiebei das Quecksilber im Augenblick der Entbindung, und es findet gar kein mechanisches Aufstofsen des Quecksilbers statt. Man kann auch das Quecksilber reinigen, wenn es mit einer geringen Quantität Salpetersäure, oder mit einer Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd digerirt wird, wodurch die fremden oxydationsfähigeren Metalle ausgezogen werden.

Das Quecksilber ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft flüssig oder geschmolzen; seine Oberfläche ist poliert, metallisch, silberähnlich, und es fliefst in runden Kugeln, welche, wenn das Quecksilber von irgend einem fremden Metall verunreinigt ist, nach hinten zugespitzt sind und einen Schwanz hinter sich lassen. Es erstarrt bei einer Kälte von 40 Graden, und ist dann geschmeidig, weich, und giebt einen dumpfen Klang, dem des Bleies ähnlich. Es schiefst im Erstarren in regelmäfsigen, octaëdrischen Krystallen an. Das eigenthümliche Gewicht vom flüssigen Quecksilber ist, nach Cavendish und Brisson, 13,568, und das erstarrte hat, nach Schulze's Berechnung, 14,391. Das Quecksilber ist ein guter Wärmeleiter, aber es hat eine sehr geringe Wärmecapacität. Es wird vom Wärmestoff in allen Temperaturen, bis zum Siedpunkt, gleichförmig ausgedehnt, und dieser Punkt fällt, nach Heinrichs Versuchen, bei + 356¼ Graden ein. Dieses hohen Siedpunkts ungeachtet, dampft das Quecksilber jedoch in allen Temperaturen ab. Hermbstädt und Faraday haben gezeigt, dafs, wenn man einen Tropfen Quecksilber in eine Bouteille legt, und am Pfropfen ein Goldblatt befestigt, dieses nach einigen Tagen amalgamirt ist. Stromeyer hat gezeigt, dafs Quecksilber sich bei + 60 bis 80° in bedeutender Menge mit Wasserdämpfen verflüchtigen kann. Wenn es bis zum Er-

starrungspunkt abgekühlt worden ist und zu erstarren anfängt, zieht es sich plötzlich sehr schnell zusammen, welches zu falschen Angaben solcher Grade von Kälte, bei welchen das Quecksilber feste Form angenommen hatte, Veranlassung gab, weil man die Temperatur nach dieser Zusammenziehung berechnet hat.

Das Quecksilber hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft. Es hält sich unverändert an der Luft und im Wasser, wird von concentrirter Salzsäure beinahe gar nicht angegriffen, aber es wird, mit Entwickelung von Stickstoffoxyd, von der Salpetersäure aufgelöst. Bei einer höheren Temperatur, die jedoch den Siedpunkt des Quecksilbers nicht übersteigen darf, wird es langsam oxydirt, aber bei einer noch höheren Temperatur wird das Oxyd reducirt. Entladet man eine kräftige elektrische Säule durch eine sehr kleine Quecksilberperle, so wird das Metall umhergeworfen, oxydirt sich und bildet glühende Funken. — Wir kennen nur zwei Quecksilberoxyde, welche beide Salzbasen sind.

a) Das Oxydul wird erhalten, wenn salzsaures Quecksilberoxydul in feinem Pulver mit einer Lauge von kaustischem Kali digerirt wird, oder wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit kaustischem Kali oder kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird, und in letzterem Fall mit der Vorsicht, daſs nur die Hälfte des Oxydulgehalts ausgefällt wird. Wenn man das Oxydul aus salzsaurem Quecksilberoxydul und kaustischem Kali bereitet, so muſs man, nach Donovan's Angabe, das Salz äuſserst fein pulverisiren und einen groſsen Ueberschuſs an Kalilauge auf einmal zusetzen. Geschieht dieses nicht, so enthält das abgeschiedene Oxydul ein Gemenge von Quecksilber mit dem Oxyd, und Salzsäure zieht daraus das Oxyd heraus, von dem richtig dargestellten Oxydul löst sie dagegen nichts auf. Eine andere Bereitung werde ich beim salpetersauren Quecksilberoxydul anführen. Das Oxydul ist ein weiſses Pulver, welches im Tageslicht sowohl, als in der Siedhitze, in metallisches Quecksilber und Oxyd zersetzt wird; man darf also bei der Bereitung mit kaustischem Kali gar keine

Wärme anwenden. Wird das Oxydul in trockener Form gelinde erhitzt, so verfliegt metallisches Quecksilber, und es bleibt gelbes Oxyd zurück. Die Lehrbücher führen an, daſs sich das Quecksilber durch Schütteln in dieses Oxydul verwandeln läſst, und daſs Boerhave es erhalten hat, als er eine bis zu $\frac{1}{4}$ ihres Gehalts gefüllte Flasche an einem Mühlenrade befestigt hatte. Da mehrere andere Chemiker dasselbe Oxydul auf ähnliche Weise erhalten haben, kann ich zwar ihre Erfahrung nicht abläugnen; aber es ist gewiſs, daſs der Versuch mit vollkommen reinem Quecksilber nicht unter einer anderen Bedingung gelingt, als daſs sich irgend ein fremder Stoff zwischen die kleinsten Theile des geschüttelten Quecksilbers legt und ihr Zusammenlaufen verhindert. Das erhaltene Pulver ist dann nicht Oxydul, sondern fein vertheiltes Metall, und dieses Pulver erhält man auch, wenn Quecksilber mit Fett, Sand, Glaspulver, Terpenthin, Speichel u. s. w. gerieben wird; aber dieses Pulver, so ähnlich es auch dem Oxyd scheinen mag, amalgamirt augenblicklich Messing, Gold, Silber u. m. a., wenn sie damit gerieben werden. Löst man Blei in Quecksilber auf und schüttelt das Gemenge, so wird der gröſsere Theil davon binnen kurzer Zeit in ein schwarzes, voluminöses Pulver verwandelt. Legt man dieses in einen Mörser, und drückt darauf mit dem Pistill, so springen augenblicklich Tausende von Metallkugeln hervor, wenn die Haut von Bleisuboxyd, durch welche sie getrennt waren, durch das Reiben zerbrochen wird. Es scheint also ziemlich ausgemacht zu sein, daſs alle die pharmaceutischen Präparate, die durchs Zusammenreiben des Quecksilbers mit verschiedenen zähen Stoffen, z. B. Fett, Gummi-Auflösung u. a. m., das Quecksilber in metallischer Form, nur fein vertheilt, enthalten. Das Verhalten des Quecksilberoxyduls zum Wasser, den Alkalien, Erden u. s. w., ist unbekannt. Man hat eine alte Erfahrung, daſs Wasser, mit Quecksilber gekocht, eine wurmtreibende Eigenschaft hat; aber die Versuche, welche damit sollen gemacht worden sein, haben kein aufgelöstes Quecksilber darin entdecken können, welches in diesem

Fall sich in oxydirtem Zustande hätte darin befinden sollen. Das Quecksilberoxydul, aus dem salpetersauren Oxydulsalze mit kaustischem Alkali gefällt, wird als Arzeneimittel gebraucht, und man nennt es gewöhnlich *Mercurius solubilis Hahnemanni.* 100 Th. Quecksilber nehmen darin 3,98 oder beinahe 4 Th. Sauerstoff auf, und das Oxydul besteht aus 96,20 Th. Quecksilber und 3,80 Th. Sauerstoff.

b) Das Oxyd erhält man, theils wenn das Quecksilber einem anhaltenden Kochen ausgesetzt wird, und theils durch die Zersetzung des salpetersauren Oxydsalzes bei einer höheren Temperatur. Im ersten Fall wird es am sichersten rein erhalten. Die Vorschrift dazu ist folgende: In einen langhalsigen Glaskolben gieſst man Quecksilber hinein, und zieht den Hals des Kolbens zu einer Haarröhre aus. Man stellt den Kolben darauf auf eine Sandkapelle, wo er mehrere Monate lang bei einer so hohen Temperatur gehalten wird, daſs das Quecksilber sich stets in einem gelinden Kochen befindet. Der lange Hals und die enge Oeffnung hindern die Abdampfung des Metalls, und durch die zur Haarröhre verengte Oeffnung findet eine allmählige Verwechselung der Luft statt, je nachdem der Sauerstoff von dem kochenden Metall verzehrt wird. Das Quecksilber verwandelt sich dann allmählig in ein dunkeles, rubinrothes Pulver und bildet nicht selten Krystalle. Man erhält es aus dem salpetersauren Salze, wenn das Salz in einem Tiegel langsam erhitzt wird, bis die Salpetersäure völlig verjagt ist, und sich keine Dämpfe von Stickstoffoxyd aus der beinahe zum Rothglühen erhitzten Masse mehr entwickeln. Dieses Oxyd wird in Holland fabrikmäſsig bereitet und kommt als ein rothes, glänzendes, in Schuppen krystallisirtes Pulver im Handel vor. Wenn es in den Apotheken bereitet wird, erhält man es öfters von einer rothgelben Farbe und in Pulverform; man setzt einen groſsen Werth darauf, es krystallisirt zu erhalten. Man erreicht diesen Zweck am besten, wenn man das trockene, krystallisirte Salz in einen Tiegel legt, der zwischen vorher zum Glühen gebrachte Kohlen so gestellt wird, daſs der geringe Luftzug nur ein schwaches Feuer

während des Verbrennens der Kohlen erlaubt. Je langsamer die Erhitzung vor sich geht, je besser wird das Ansehen des Präparats, und es ist dabei nöthig, daſs sich die Hitze an der Oberfläche des Tiegels nicht zu der Stärke erhöht, daſs das Oxyd reducirt wird. Zu dieser Operation ist auſserdem nöthig, daſs sowohl die Salpetersäure, worin das Quecksilber aufgelöst worden ist, salzsäurefrei gewesen war, als daſs das Brennen in einem bedeckten Platinatiegel geschieht, wodurch die rechte Temperatur besser getroffen wird und die Masse eher durchdringen kann. Dieses rothe, krystallinische Ansehen ist jedoch kein Beweis von der Reinheit des Oxyd; denn ein Oxyd mit der schönsten Krystallisation kann noch ein wenig nicht verjagte Salpetersäure enthalten; die gelbere Farbe des auf gewöhnliche Art bereiteten Oxyds beweist auch nicht, daſs dieses unrein ist, weil das Quecksilberoxyd durch Pulvern immer diese Farbe erhält. — Bei einer höheren Temperatur ist es schwarz, wird aber bei dem Erkalten mehr und mehr roth, und hat bei einer gewissen Temperatur eine ausnehmend schöne, rothe Farbe. In Hinsicht der am wenigsten kostspieligen Art, dieses Oxyd zu gewinnen, hat man folgende Vorschrift gegeben: 4 Th. Quecksilber werden durch Kochen in der dazu erforderlichen Menge Salpetersäure aufgelöst, das Salz wird zur Trockne abgedampft und mit $3\frac{1}{2}$ Th. metallischen Quecksilbers durch Reiben gemischt, worauf das Gemenge in einer Retorte erhitzt wird, bis sich aus der Retorte kein Geruch von Stickstoffoxyd mehr verbreitet. Das zugesetzte Quecksilber wird dann auf Kosten der mit dem Quecksilberoxyde im Salze verbundenen Salpetersäure oxydirt. Man bedient sich des rothen Quecksilberoxyds als ein Arzeneimittel, unter dem Namen: *Mercurius praecipitatus ruber*, und da die Aerzte nur das durchs Kochen des Metalls bereitete zum inneren Gebrauch dienlich gefunden haben, so schreibt man dieses einem kleinen Hinterhalt von Salpetersäure, in dem nach der letztbeschriebenen Methode bereiteten Oxyd, zu. Dieser kann jedoch ausgezogen werden, wenn das Oxyd fein pulveri-

sirt, und mit einer verdünnten Lauge von kaustischem Kali digerirt wird, wonach man es auswäscht und trocknet. Die Salpetersäure befindet sich jedoch nur darin, wenn das Oxyd nicht mit Sorgfalt bereitet ist. Wenn eine Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd mit einer überschüssig zugesetzten Lauge von kaustischem Kali gemischt wird, so schlägt sich ein schweres, citronengelbes Pulver nieder, welches das Hydrat des Quecksilberoxyds ist. Bei seiner Bereitung ist es nöthig, daſs das Alkali vorwaltet, weil man sonst ein basisches Salz erhalten kann; seine Farbe wird dann dunkelbraun oder schwarz. Wird das Hydrat gelinde erhitzt, so verliert es sein Wasser und das Oxyd bleibt rein zurück. Das Quecksilberoxyd wird beim Glühen zersetzt, giebt Sauerstoffgas und metallisches Quecksilber, welches, wenn die Reduction bei einer höheren Temperatur als dem Siedpunkt des Quecksilbers geschieht, in Gasform verwandelt wird. Man erhält auch dadurch reines Quecksilber, daſs man das rothe Oxyd in einer gläsernen Retorte destillirt, wobei bloſs das Quecksilber reducirt wird und die fremden Metalle in der Retorte oxydirt zurückbleiben. Aber das auf diese Weise erhaltene Quecksilber scheint einen Theil des bei der Zersetzung entwickelten Sauerstoffgases in seiner Masse eingeschlossen zu haben. Es überzieht sich immer mit einem unklaren Häutchen, und kann nicht zu Thermotern und Barometern angewandt werden, in denen es binnen kurzer Zeit anläuft. Durch Kochen mit ein wenig Salzsäure verliert es jedoch diese Eigenschaft. Wenn geschlämmtes Oxyd unter Wasser der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird, so nimmt es an der Oberfläche eine schwarze Farbe an, und es entwickelt sich, nach Donovans Versuchen, Sauerstoffgas in feinen Blasen. Das Quecksilberoxyd ist, nach seinen Versuchen, etwas in Wasser auflöslich, so daſs, wenn man Quecksilberoxyd mit reinem, destillirtem Wasser kocht und bloſs einen Tropfen schwaches, kaustisches Ammoniak zusetzt, eine geringe Trübung von einer unauflöslichen Verbindung des Oxyds mit dem Alkali entsteht. Das Quecksil-

beroxyd, welches man in den Officinen findet, ist oft absichtlich mit Mennige oder Ziegelmehl gemengt. Dieses wird durchs Erhitzen des Oxyds vor dem Löthrohr entdeckt, wobei das Blei oder Ziegelpulver auf der Kohle zurückbleibt. Man bemerkt dieſs auch, wenn das Oxyd zum äuſserlichen Gebrauch, mit Basiliksalbe gemischt, vorgeschrieben wird. Das Gemenge wird nach 24 Stunden blaugrau, wenn das Oxyd rein war, war es aber verfälscht, so behält es seine rothe Farbe. Diese Veränderung rührt von der Reduction des Oxyds her. Auch durch Zusatz von Salpetersäure kann die Anwesenheit der Mennige entdeckt werden, weil sich braunes Blei-Superoxyd bildet, und die Farbe des Oxyds davon dunkeler wird. — Das Verhalten des Quecksilberoxyds zum Wasser, Alkalien und Erden, ist noch gröſstentheils unbekannt. Nach Bucholz wird es durch Kochen von Barytwasser aufgelöst. Wird das feingeriebene Oxyd mit Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich zu einer weiſsen Salzmasse, die, erhitzt, Ammoniak entwickelt und rothes Oxyd zurückläſst. Das Ammoniak löst nichts davon auf. 100 Th. Quecksilber nehmen im Oxyd, nach Sefströms Versuchen, 7,9 Th. Sauerstoff auf; das Oxyd besteht also aus 7,32 Th. Sauerstoff und 92,68 Th. Metall, und enthält auf ein gleiches Gewicht Quecksilber doppelt so viel Sauerstoff, als das Oxydul.

Mit Schwefel verbindet sich das Quecksilber leicht und giebt eine, nach dem verschiedenen Aggregationszustande verschieden gefärbte Masse, Zinnober genannt. Man erhält Zinnober, wenn 1 Th. Schwefel geschmolzen wird, und dazu, unter stetem Umrühren und in kleinen Portionen, 6 bis 7 Th. Quecksilber zugegossen werden. Beide verbinden sich unter Wärmeentwickelung, und diese Masse entzündet sich, wobei man sie, um den Zutritt der Luft abzuhalten, bedecken muſs. Man erhält dann eine schwarze, nicht metallische Masse, die man, um den überflüssig zugesetzten Schwefel abzuscheiden, zum feinen Pulver reibt und in einer Theetasse auf einer Sandkapelle erhitzt, wobei der mit dem Quecksilber nicht

verbundene Schwefel abdampft. Das erhaltene schwarze Pulver wird darauf in einen kleinen gläsernen Kolben eingelegt, dessen Hals nur unvollkommen verschlossen ist, und bei der Glühhitze in einem Tiegelbade sublimirt. Man erhält dann eine dunkelrothe, glänzende, im Bruch krystallinische Masse, die durch Feinreiben hochroth wird. Diese Bereitung wird besonders in Holland im Großen gemacht. Je größer die Quantität Zinnober ist, die man auf einmal darstellt, je schöner wird die Farbe. Es ist außerdem nöthig, bei dieser Bereitung reines Quecksilber und reinen Schwefel anzuwenden, und den freien Schwefel abzudampfen, welcher sich sonst während der Sublimation im Zinnober mit einmischt und seine Farbe verdirbt. Ich habe angeführt, daſs diese Verbindung in der Natur gebildet vorkommt. Man findet sie bisweilen von einer außerordentlichen Schönheit. In Almaden, in Spanien, wird der krystallisirte und reine Zinnboer für sich eingesammelt, um als Malerfarbe angewandt zu werden, und ist von Siegellackfabrikanten besonders gesucht. Nach Sefströms Versuchen besteht der Zinnober aus 13,71 Th. Schwefel und 86,29 Th. Quecksilber, oder 100 Th. Metall nehmen 15,9 Th. Schwefel auf. Man findet, daſs der Niederschlag, welchen man erhält, wenn eine Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd mit einem Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, von gleicher Zusammensetzung wie der Zinnober sein muſs. Dieser Niederschlag ist schwarz, voluminös, pulverförmig und gleicht, dem Ansehen nach, dem Zinnober nicht im geringsten; Bei der Sublimation giebt es jedoch Zinnober, ganz so wie die schwarze Masse, welche man durch die Zusammenschmelzung des Quecksilbers und des Schwefels erhält, und als sie durch Mennige zersetzt wurde, fand Sefström darin dieselbe Quantität Schwefel und Quecksilber, wie im Zinnober, ohne eine bemerkbare Spur von Wasserstoff. Man sieht also, daſs hier die Farbe gänzlich von der Aggregation der Theile abhängt, und obgleich es scheinen könnte, als wäre die Sublimation eine nothwendige Bedingung zum Hervorbringen der rothen Farbe, so

hat man doch mehrere Methoden, sie auf dem nassen Wege hervorzubringen. Die sicherste ist, nach Kirchhof, folgende: 300 Th. Quecksilber werden in einem Mörser von Porzellan mit 68 Th. Schwefel gerieben, welches mit etwas kaustischem Kali angefeuchtet ist, bis das Quecksilber geschwefelt wird. Es werden darauf 160 Theile in eben so viel Wasser aufgelöstes Kali zugesetzt, und die Masse, unter stetem Umrühren, über der Flamme einer Lampe während zwei Stunden erhitzt, wobei das abdampfende Wasser wieder durch neues ersetzt wird. Nach Verlauf dieser Zeit wird nicht mehr Wasser zugegossen, sondern man läſst die Masse unter fortgesetztem Reiben sich concentriren. Sie wird nun allmählig röther, nimmt eine gelatinöse Consistenz an und erhält sehr schnell eine vorzüglich schöne, rothe Farbe. Das Gefäſs wird dann sogleich vom Feuer genommen, weil beim fortgesetzten Erwärmen die Farbe wieder in ein schmutziges Braun verwandelt wird.

Man hat das Rothwerden der Verbindung dem Verlust einer geringen Portion Wasserstoff zugeschrieben, aber Payssé behauptet, daſs der nicht ganz rothe Zinnober diese Farbe annimmt, wenn er, zum feinen Pulver gerieben und mit Wasser übergossen, während vier Wochen an einen feuchten Ort gestellt und unter dieser Zeit oft umgerührt wird. Berthollet fand ebenfalls, daſs der mit Schwefelwasserstoffgas erhaltene schwarze Niederschlag nach einiger Zeit in der Flüssigkeit eine rothe Farbe annahm. — Der Zinnober wird beim Glühen in offener Luft zersetzt, giebt metallisches Quecksilber und schweflichtsaures Gas. Geglüht mit kaustischen, feuerfesten Alkalien, alkalischen Erden, mit den meisten anderen Metallen oder mit ihren Oxyden, wird er zersetzt, und bei allen diesen Gelegenheiten destillirt metallisches Quecksilber über. Er wird weder von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, noch von den Auflösungen kaustischer Alkalien angegriffen; aber in Königswasser wird er aufgelöst, und verbindet sich mit Salzsäure-Superoxydul oder Chlor unter Feuererscheinung, wobei salzsaures Quecksilberoxyd und schwefelhaltige Salz-

säure sich bilden. Der Zinnober wird allgemein als eine schöne rothe Malerfarbe angewandt, wobei der uns aus China zugeführte sich durch eine sehr hohe und schöne Farbe besonders auszeichnet. Seine Farbe wird gemeiniglich schöner, je feiner er vertheilt ist. Er wird mit Mennige verfälscht, welches jedoch, so wie beim Oxyd, mit dem Löthrohr oder mit Salpetersäure entdeckt wird. In der Medicin wird der Zinnober zum Räuchern bei venerischen Krankheiten, und zum Färben verschiedener Arzeneimittel angewandt.

Das Quecksilber kann sich, nach Sefströms Versuchen, in noch einem anderen Verhältniſs mit dem Schwefel verbinden. Dieses geschieht, wenn ein Oxydulsalz mit Wasser gemischt wird, wodurch man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, oder wenn das Oxydulsalz mit Hydrothionalkali zersetzt wird. Das Oxydul wird vom Wasserstoff in Metall reducirt, und der Schwefel verbindet sich mit dem Quecksilber zur schwarzen, pulverförmigen Masse, welche mit dem Oxydul die Eigenschaft gemein hat, sich bei einer etwas erhöheten Temperatur in metallisches Quecksilber und das vorher erwähnte Schwefelquecksilber zu zersetzen. Bei einer noch höheren Temperatur destillirt das Quecksilber über, und es sublimirt sich darauf der Zinnober. In dieser Schwefelungsstufe nimmt das Quecksilber halb so viel Schwefel wie im Zinnober auf.

Mit Phosphor verbindet sich das Quecksilber, obgleich nicht unmittelbar. Pelletier erhielt diese Verbindung, als er 2 Th. Quecksilberoxyd mit $1\frac{1}{2}$ Th. Phosphor und Wasser digerirte, wobei das Gemenge oft geschüttelt wurde. Es bildete sich dabei phosphorsaures Quecksilberoxyd und Phosphormetall. Dieses letztere ist eine zähe, schwarze Masse, die sich mit einem Messer schneiden läſst, und die bei einer sehr geringen Wärme schmilzt. In offener Luft wird der Phosphor oxydirt, und bei der Destillation geht zuerst Phosphor und dann Quecksilber über. Wenn man salzsaures Quecksilberoxyd mit Dämpfen von Phosphor zersetzt, so erhält man, auſser

metallischem Quecksilber, eine dunkelrothe Verbindung, welche die Hitze, wobei das Quecksilber verfliegt, unverändert aushält, und die ein gesättigtes Phosphorquecksilber zu sein scheint. Sie wird, wenn man sie aufbewahrt, nicht verändert.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen sind in mehr als einer Hinsicht sehr merkwürdig. Man nennt eine solche Legirung Amalgama, und da diese bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft in flüssiger Form erhalten werden kann, so giebt sie uns Gelegenheit, zu untersuchen, in welchem Zustande die Zusammenschmelzungen anderer Metalle sich wirklich befinden. Bei einer näheren Untersuchung der Auflösung eines Metalls in Quecksilber, finden wir, daſs eine bestimmte Verbindung zwischen dem Quecksilber und dem zugesetzten Metall im übrigen Theile des Quecksilbers aufgelöst ist, woraus es oft krystallisirt, und von welchem es durch mechanische Mittel beinahe völlig abgeschieden werden kann. Wenn nämlich eine Verbindung eines Metalls mit so viel Quecksilber, daſs sie vollends flüssig ist, auf ein kleines Stück sämisches Leder gelegt wird, welches man um das Quecksilber zusammenknüpft, und man darauf dieses Gemenge preſst, so dringt das Quecksilber durch die Poren des Leders und läſst die Verbindung zurück, welche dann nur eine Portion mechanisch eingesogenes, freies Quecksilber enthält. Das durchgegangene Quecksilber ist zwar nicht völlig rein, aber es enthält jetzt sehr wenig vom fremden Metall. Eben so verhalten sich alle andere, erst bei höheren Temperaturen mögliche Zusammenschmelzungen anderer Metalle unter einander, oder mit Schwefelmetallen, die sich öfters in allen Proportionen bewerkstelligen lassen, und welche, falls sie einer ähnlichen Behandlung wie das Amalgama unterworfen werden können, auf ähnliche Art vom reinen Metall, welches der eigentlichen Verbindung zum Auflösungsmittel diente, abgeschieden werden würden. Die Saigerung stellt davon einen Beweis dar. Bei dieser Operation reinigt man ein Metall vom gröſsten Theil

fremder Einmischungen dadurch, daſs man es lange, bis nahe bei der Temperatur, worin es gestehen würde, erhält und es darauf ausgieſst; man findet alsdann am Boden des Gefäſses eine krystallisirte Verbindung der Metalle, die darin aufgelöst gewesen waren. — Wir können also als ausgemacht annehmen, daſs sich die Metalle nur in bestimmten Proportionen mit einander verbinden, aber daſs diese Verbindungen in geschmolzenen Metallen auflöslich sind, beinahe so wie ein Salz in Wasser.

Quecksilber verbindet sich leicht mit den Basen der Alkalien und der alkalischen Erden, aber es scheint sich nicht mit denen der eigentlichen Erden und mit den Metallen, deren Oxyde jenen in chemischen Verhältnissen nahe kommen, verbinden zu können. Mit Kalium verbindet sich Quecksilber zu gleichem Volumen unter Entwickelung von Wärme; die Masse wird dabei fest und hart, spröde und ungeschmeidig. In der Luft wird sie langsam zersetzt. Enthält die Verbindung eine gröſsere Menge Quecksilber, so krystallisirt daraus eine bestimmt proportionirte Legirung. (Man kann darüber, was ich schon in diesem Theil, Seite 70., davon angeführt habe, vergleichen.) Natrium und Quecksilber verbinden sich mit solcher Heftigkeit, daſs die Masse zu glühen anfängt, und die Legirung erhält sich in der Kälte flüssig. Wenn kaustisches Natron von der elektrischen Säule mit Quecksilber als negativer Leiter zerlegt wird, so schieſst in jenem ein krystallisirtes Amalgama als eine metallische Vegetation an. Der Verbindung des Quecksilbers mit Ammonium, Calcium u. s. w., habe ich schon an ihrem Ort Erwähnung gethan. Nach Bergman erhält man ein graues Arsenikamalgama, wenn 1 Theil Arsenik in einem geschlossenen Gefäſse mit 5 Th. Quecksilber digerirt und oft umgeschüttelt wird. Mit Antimon verbindet sich das Quecksilber sehr langsam zu einem zinnfarbigen, körnigen Amalgama. Eben so verhält es sich zum Tellurmetall. Die Verbindung von Silber mit Quecksilber hat eine groſse Neigung zum Krystallisiren. Sie kommt im Mineralreich vor, und dann bisweilen in flüssiger Form

mit

mit Krystallen gemengt, bisweilen krystallisirt theils in regelmäſsigen Octaëdern mit absgetumpften Ecken, oder in Rhomboidaldodecaëdern. Durch Kunst wird diese krystallisirte Verbindung erhalten, wenn ein Gemenge von 3 Theilen einer gesättigten Auflösung von Silber in Salpetersäure mit 2 Theilen einer gesättigten Auflösung von Quecksilber in derselben Säure gemischt und am Boden des Gefäſses ein Amalgama von 7 Th. Quecksilber mit 1 Theil Blattsilber gelegt wird. Nach 24 bis 48 Stunden sind in dieser eine Menge metallglänzende Krystalle ausgeschossen, die eine Verästelung bis zur Oberfläche der Flüssigkeit bilden, welche deswegen den Namen *Arbor Dianae* erhalten hat. Die Bildung dieser Krystalle entsteht durch die Ausfällung des Silbers vom Quecksilber, und verlangt, daſs mehr Quecksilber anwesend sein muſs, als zu dem vollständigen Niederschlagen nöthig ist, aber doch nicht so viel, daſs die Metallvegetation davon zum flüssigen Amalgama aufgenommen werden kann. Das krystallisirte Amalgama besteht aus 65 Theilen Quecksilber und 35 Theilen Silber, und das Quecksilber nimmt, um Oxyd zu bilden, doppelt so viel Sauerstoff auf, als das damit verbundene Silber.

Quecksilbersalze.

Diese sind von zweierlei Gattung, Oxydulsalze und Oxydsalze. Ihre gemeinschaftlichen Charaktere sind, daſs sie, mit Ausnahme der salzsauren, in einer höheren Temperatur zersetzt werden und metallisches Quecksilber geben, und daſs alle hier nachfolgende Metalle aus ihren Auflösungen Quecksilber in metallischer Form reduciren, wovon die Oberfläche der meisten gleichsam versilbert wird. Das Quecksilber wird auch aus seiner Auflösung von Eisenoxydulsalzen und Zinnoxydulsalzen niedergeschlagen.

Oxydulsalze unterscheiden sich dadurch von den Oxydsalzen, daſs, wenn sie mit kaustischen Alkalien oder alkalischen Erden behandelt werden, sich das Oxydul mit schwarzer Farbe niederschlägt. Schwefelsaures Queck-

silberoxydul erhält man, wenn 1 Theil Quecksilber zur angehenden Gasentwickelung mit $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure erhitzt und die Digestion in dem Augenblick abgebrochen wird, wenn sich das Quecksilber in ein weifses Pulver verwandelt hat. Hierbei mufs man genau verhüten, dafs sich die Temperatur nicht bis zur Siedhitze der Säure erhöht, weil sich dann zugleich eine Portion Oxydsalz bildet. Man giefst die erkaltete Säure ab, und spühlt die Salzmasse mit etwas kaltem Wasser ab, bis dieses nicht mehr sauer schmeckt. Man kann auch, nach Sefström, dieses Salz erhalten, wenn eine warme Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit schwefelsaurem Natron niedergeschlagen wird. Dieses Salz ist in Wasser schwer auflöslich, braucht zu seiner Auflösung 500 Th. kaltes und 300 Th. kochendes Wasser, und schiefst daraus in prismatischen Krystallen an. In verdünnter Schwefelsäure ist es auflöslich, und aus dieser Auflösung soll, nach Fourcroy, ein saures Salz krystallisiren. Aus einer kochendheifsen Auflösung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul schlagen kaustische Alkalien ein graues Pulver nieder, welches ein basisches Oxydulsalz ist. Setzt man einen Ueberschufs von Alkali zu, so wird die Schwefelsäure daraus gezogen und man erhält Oxydul. Schweflichtsaures Quecksilberoxydul scheint nicht existiren zu können. Schweflichte Säure giebt, in Verbindung mit dem Oxyd, schwefelsaures Oxydul, und eine gröfsere, diesem Salze zugesetzte Menge schweflichte Säure, reducirt das Oxydul zum Metall. Dasselbe geschieht, wenn man ein Quecksilberoxydulsalz mit unterschweflichtsaurem Kali behandelt, wodurch augenblicklich Schwefelquecksilber gebildet wird. Auch wenn die Flüssigkeit nur ein 100,000 Theil vom salpetersauren Quecksilberoxydul enthält, so nimmt sie vom Schwefelquecksilber eine braune Farbe an, wenn das unterschweflichtsaure Salz zugesetzt wird. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird erhalten entweder, wenn Quecksilber in kalter und etwas verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird, oder wenn die Auflösung in der Wärme geschieht, und diese Auflösung mit weit

mehr Quecksilber, als sie auflösen kann, so lange gekocht wird, bis die Flüssigkeit gelb zu werden anfängt, wonach die Auflösung abgegossen und einer langsamen Erkaltung überlassen wird. Das Salz schiefst in farbenlosen Krystallen an. Die Krystalle verlieren einen Theil ihrer Säure, und das Sonnenlicht giebt ihrer Oberfläche eine gelbe Farbe. Im Finstern erhalten sie sich lange, verwittern aber endlich an der Oberfläche, ohne gelb zu werden. Die nach diesen verschiedenen Methoden bereiteten Auflösungen unterscheiden sich dadurch, dafs die erstere, welche in der Kälte gemacht ist, sowohl einen Ueberschufs von Säure, als eine Einmischung von Oxydsalz enthält, und dafs sie mit Wasser gemischt werden kann, ohne davon gefällt zu werden; die letztere dagegen, worin die Säure gesättigt ist, wird von Wasser getrübt, weil das neutrale Salz in kaltem Wasser nicht auflöslich ist, sondern, eben so wie die Salze von Wismuth und Antimon, in ein unauflösliches basisches Salz und in ein von Wasser auflösliches, saures Salz zerlegt wird. In kochendem Wasser wird es leichter aufgelöst, aber es setzt dann, nach Sefströms Versuchen, eine kleine Menge eines gelben Pulvers ab, welches basisches, salpetrichtsaures Quecksilberoxydul zu sein scheint, wobei die Auflösung eine entsprechende Quantität des Oxydsalzes enthält. Ein kleiner Zusatz von Salpetersäure zu dem Wasser, worin das Salz aufgelöst werden soll, bewirkt eine vollständige Auflösung. Die leichteste Art, das Quecksilberoxydul zu erhalten, scheint zu sein, dafs man eine Auflösung dieses Oxydsalzes in eine Lauge von kaustischem Kali eintröpfelt. Man erhält die gröfste Quantität des ebengenannten basischen, salpetersauren Oxydulsalzes, wenn eine concentrirte und mit Quecksilber völlig gesättigte Auflösung in Salpetersäure mit viel kaltem Wasser verdünnt wird, wobei sich das basische Salz niederschlägt. Es giebt, nach Donovan, zwei basische Salze. Das erste, welches durch Niederschlagen oder Waschen mit viel kaltem Wasser erhalten wird, ist gelb. Aber wenn dieses nachdem mehrere Mal nach einander mit kochendem Wasser umgeschüttelt wird, so läfst das

abgegossene Wasser einen blaugrauen Stoff fallen, welcher auch ein basisches Salz ist. Man erhält dasselbe Salz, wenn man das Oxydul mit ein wenig kalter Salpetersäure zusammenreibt. Es wird auch erhalten, wenn man die Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer gewissen Menge Alkali versetzt. Der erste Niederschlag ist weiſs; dann nimmt er eine hellgraue, und endlich eine dunkelgraue Farbe an. Wird ein Ueberschuſs von Alkali zugesetzt, so bleibt bloſs das Oxydul zurück. Salpetrichtsaures Quecksilberoxydul ist in seinem neutralen Zustande noch unbekannt. Es bildet sich durch ein lange fortgesetztes Kochen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einem Ueberschuſs von Quecksilber, wobei die Flüssigkeit allmählig dunkelgelber wird. Man erhält diese Verbindung basisch, wenn man das salpetersaure Oxydulsalz gelinde erhitzt, oder wenn man über metallisches Quecksilber bei einer, mit Behutsamkeit angewandten Hitze das Oxydulsalz in seinem Krystallwasser schmilzt. Das basische Salz ist ein citronengelbes, in Wasser wenig auflösliches Pulver, welches von den kaustischen Alkalien zersetzt wird und Oxydul absetzt. Salzsaures Quecksilberoxydul ist ein in der Arzeneikunst sehr merkwürdiges Präparat, und wurde vormals von den Pharmaceuten *Mercurius dulcis* genannt, wenn es durch Niederschlagen bereitet war, und *Calomel*, wenn es durch Sublimirung dargestellt wurde. Man kann dieses Salz nach zwei verschiedenen Methoden fabrikmäſsig bereiten, durch welche es von gleicher Güte erhalten wird, wenn man nur die nöthigen Vorsichtsmaſsregeln beobachtet. Die am wenigsten kostspielige Art ist folgende: Man digerirt $1\frac{1}{8}$ reines Quecksilber mit 1 Th. reiner Salpetersäure von 1,2 bis 1,25 spec. Gew. so lange, als noch etwas Quecksilber aufgelöst wird. Wenn das Volumen des Quecksilbers nicht mehr abzunehmen scheint, läſst man die Digestion noch eine Weile fortfahren, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe anzunehmen anfängt. Man hat dann eine Auflösung von 1 Th. salzsaurem Natron in 32 Th. destillirtem Wasser bei der Hand, die man beinahe zum Kochen erhitzt, und

wozu man eine Portion Salzsäure gemischt hat. Die Auflösungen werden jetzt zusammengegossen, wobei die Säuren die Basen wechseln, und man erhält salzsaures Quecksilberoxydul, welches als ein weiſses Pulver niedergeschlagen, und mit der überstehenden Flüssigkeit eine Weile digerirt wird, worauf man es mit kochendem Wasser aufs genaueste auslaugt. Umstände, die ein Miſslingen dieser Operation verursachen können, sind: 1) Daſs man weniger Quecksilber genommen hat, als die Säure aufzulösen fähig war, wodurch man salpetersaures Quecksilberoxyd erhält, welches mit der Salzsäure ein auflösliches Salz giebt. Man verliert zwar dadurch, daſs das salzsaure Quecksilberoxyd in der Auflösung zurückbleibt, aber der Niederschlag ist jedoch, nachdem man ihn gewaschen hat, ein Präparat von gehöriger Beschaffenheit, wenn die Auflösung hinreichend sauer gewesen ist; 2) daſs, wenn die beiden Auflösungen im Augenblick der Mischung völlig neutral waren, ein basisches, salpetersaures Quecksilbersalz durch die Verdünnung der Flüssigkeit niedergeschlagen wird, welches durch das sorgfältigste Waschen nicht weggenommen werden kann, und welches immer sehr gefährliche Wirkungen hervorbringt, wenn dieses Präparat zum inneren Gebrauch angewandt wird, besonders, wenn die Quecksilberauflösung Oxyd enthielt. Um diesem zuvorzukommen, macht man die eine von diesen beiden Auflösungen hinreichend sauer und mischt sie, noch heiſs, zusammen. Es kann dabei gleichgültig sein, ob man, nach dem von Sefström gemachten Vorschlage, zur Quecksilberauflösung Salpetersäure gieſst, oder, nach Chenewix's Angabe, Salzsäure zum Kochsalz gieſst; denn keine dieser Säuren hat auf das salzsaure Oxydulsalz eine auflösende Einwirkung. Die zweite Art der Bereitung dieses Salzes ist die durch Sublimirung von 4 Th. salzsaurem Quecksilberoxyd, welches vorher mit 3 Th. Quecksilber bis zur vollkommensten Zusammenmischung gerieben worden ist. Um das Stauben zu verhüten, setzt man vor dem Reiben ein wenig Alkohol zu. Die gemischte Masse wird in einen gläser-

nen Kolben gelegt und bei einem allmählig vermehrten Feuer sublimirt, wobei das Quecksilber auf Kosten des im Oxyd befindlichen Sauerstoffs oxydirt und das Oxydsalz in Oxydulsalz verwandelt wird. Man hat auch vorgeschlagen, dieses Salz so zu bereiten, daſs 31 Th. trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd äuſserst genau mit $20\frac{1}{5}$ Th. metallischem Quecksilber und 15 bis 20 Th. feingeriebenem Kochsalz gemischt und sublimirt werden. Diese Bereitungsart erspart die Mühe, salzsaures Quecksilberoxyd zuerst zu bereiten. Man erhält eine sublimirte, krystallinische Rinde, die man vom mitfolgenden grauen Pulver, welches dem Glase am nächsten liegt, abscheidet, und welches theils aus Quecksilber, theils aus noch unzersetztem Oxydsalz besteht. Die erhaltene, krystallisirte Salzrinde ist jedoch nicht von Oxydsalz so vollkommen gereinigt, daſs sie ohne weitere Vorsicht würde als Arzeneimittel angewandt werden können. Aeltere Chemiker schreiben vor, daſs sie mehrere Mal aufs Neue sublimirt werden sollte, und es war dann eigentlich sie, die den Namen Calomel oder *Panacea mercurialis* erhielt. Die Erfahrung hat jedoch gelehrt, daſs sich im reinsten Oxydulsalze bei jeder neuen Sublimation eine Portion Oxydsalz bildet. Statt dieser wiederholten Sublimation reibt man jetzt die Salzrinde fein und schlämmt sie, wobei das Oxydsalz, welches sie hätte enthalten können, vom dabei angewandten Wasser aufgelöst wird. In neueren Zeiten hat man vorgeschlagen, die Dämpfe des Salzes in ein Gefäſs mit warmen Wasser zu führen, wo sie dann von den Wasserdämpfen zu einem unendlich feinen Pulver condensirt werden, und wo das mitfolgende Oxydsalz im Wasser aufgelöst zurückbleibt; und gewiſs ist diese Methode auch deswegen vorzuziehen, weil die Wirksamkeit dieses Arzeneimittels sehr von der Feinheit des Pulvers abhängt. Man erkennt daran, daſs das in den Apotheken aufbewahrte Oxydulsalz mit Oxydsalz verunreinigt sei, daſs wenn man es mit Alkohol digerirt und nachher kaustisches Kali zugieſst, aus dem aufgelösten Oxydsalze das Oxyd mit gelber Farbe niedergeschlagen wird. Enthält es dagegen ein

basisches, salpetersaures Salz, so findet man dieses, wenn man es bei gelinder Wärme mit Wasser digerirt, welches mit etwas Salpetersäure versetzt ist, und dieses mit einem Alkali mischt, wodurch dann das aufgelöste, basische Salz niedergeschlagen wird. Man entdeckt es auch, wenn eine kleine Portion des Salzes in einem kleinen Stück einer Barometerröhre, deren eines Ende zugeblasen ist, erhitzt wird, wobei sich nitröses Gas entwickelt, das die Luft in der Röhre roth färbt und durch den Geruch entdeckt wird. Das salzsaure Quecksilberoxydul, welches durch Sublimation krystallinische Form angenommen hat, bildet 4seitige Prismen mit 4seitigen Endspitzen. Es wird vom Sonnenlicht geschwärzt, und wenn es im Finstern gestoſsen oder zerbrochen wird, leuchtet es, als wenn man Zucker auf gleiche Art behandelt. Mit einem harten Körper geritzt, giebt es einen hellgelben Strich. Dieses Salz ist in Wasser so unauflöslich, daſs, nach Pfaffs Versuchen, ein Gran Salzsäure, mit 250,000 Gran Wasser verdünnt, salzsaures Quecksilberoxydul ganz deutlich absetzt, wenn es mit dem salpetersauren Oxydulsalze gemischt wird. Wenn man dieses Salz dem Ammoniakgase aussetzt, so absorbirt es eine geringe Quantität davon und wird schwarz. Durch Zusatz von ein wenig kaustischem Alkali soll es, nach Stromeyer, in ein basisches Salz verwandelt werden können, und dasselbe Salz soll, nach Donovan, gebildet werden, wenn das neutrale Salz 20 bis 30 Mal nach einander mit Wasser gekocht, oder sehr vertheilt dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Davy sieht, wahrscheinlich mit Recht, diese Produkte als Mischungen von Oxydul mit unzersetztem, neutralem Salze an. Donovan führt an, daſs, wenn man auf feingeriebenes Calomel einige Tropfen kaustisches Kali fallen läſst, dieses eine braune Farbe annimmt. Er erklärt dieses so, daſs sich basisches, salzsaures Quecksilberoxyd bildet und eine Portion Quecksilber in metallischer Form wieder hergestellt wird. Wenn das neutrale Salz mit concentrirter Salzsäure lange gekocht wird, so wird das Oxydul in Oxyd zersetzt, welches durch die Säure aufgelöst, und in Metall, welches reducirt

wird. Oxydirt salzsaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn das Oxydul in der Säure aufgelöst wird, wobei es schwerauflösliche, krystallinische, hellgelbe Körner bildet. Erhitzt wird es, nach Vauquelin, mit Verpuffung zersetzt, und giebt Sauerstoffgas und salzsaures Quecksilberoxyd. Jodsaures Quecksilberoxydul ist ein unauflösliches, blafs hellgelbes Pulver. Oxydirt jodsaures Quecksilberoxydul ist unauflöslich und weifs. Phosphorsaures Quecksilberoxydul wird als ein weifses, auch in überschüssiger Phosphorsäure unauflösliches Pulver, welches unter dem Vergröfserungsglase ganz krystallinisch aussieht, niedergeschlagen. Es wird in der Hitze zersetzt, das Quecksilber destillirt ab, und die Phosphorsäure bleibt, mit einem sehr geringen Quecksilbergehalt vermischt, zurück. Man bereitet Phosphor von diesem Salze durch Destilliren mit Kohlenpulver. Phosphorichtsaure Quecksilbersalze können nicht existiren, weil die phosphorichte Säure nicht allein die Oxyde des Metalls zersetzt, sondern alle seine Salze, und das Quecksilber in metallischer Form reducirt. Flufsspathsaures Quecksilberoxydul ist ein unauflösliches Pulver. Boraxsaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn eine Auflösung von salpetersauren Oxydulsalzen mit einer Boraxauflösung gemischt und das Gemenge abgedampft wird; das boraxsaure Salz schiefst dann in kleinen, glänzenden Schuppen an. Von salzsaurem Ammoniak wird es leicht aufgelöst. Boraxsäure allein schlägt nichts nieder, nicht einmal aus einer concentrirten Quecksilberauflösung in Salpetersäure. Kohlensaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn das salpetersaure Oxydulsalz mit reinem, kohlensaurem Kali niedergeschlagen wird. Der Niederschlag geschieht im ersten Augenblick ohne Aufbrausen und hat eine weifse Farbe, aber im Kochen entwickelt er Kohlensäure und wird grau. In kohlensäurehaltigem Wasser sowohl, als in einem Ueberschufs von kohlensaurem Alkali, läfst er sich auflösen. Selensaures Quecksilberoxydul wird erhalten, sowohl wenn Selensäure in eine Auflösung von salpetersaurem

Quecksilberoxydul eingetröpfelt wird, als durch doppelte Zersetzung. Es bildet ein weifses, in Wasser unauflösliches Pulver. Im Erhitzen schmilzt es und giebt eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten heller wird und eine gelbe Farbe annimmt. Bei einer gröfseren Hitze geräth sie ins Kochen und destillirt in dunkelen Tropfen über, die nach dem Erkalten eine bernsteingelbe Farbe annehmen und gewöhnlich durchsichtig werden. Von kaustischem Kali wird es mit Hinterlassung von Oxydul zersetzt. Es wird von Salzsäure zerlegt; es lösen sich salzsaures Quecksilberoxyd und Selensäure in der Flüssigkeit auf, und es bleibt reducirtes Selenium unaufgelöst zurück. Arseniksaures Quecksilberoxydul ist ein weifses, unauflösliches Pulver, welches in Salzsäure aufgelöst wird. Arsenichtsaures Quecksilberoxydul verhält sich eben so. Man erhält es, aufser durch Niederschlagen mit arsenichtsauren Salzen, auch wenn Quecksilber mit Arseniksäure digerirt wird. Molybdänsaures Quecksilberoxydul ist ein schwefelgelbes, unauflösliches Pulver. Es wird von Salpetersäure leicht aufgelöst. Von Galläpfelinfusion wird es zersetzt, aber Kupfer stellt das Quecksilber daraus nicht wieder her. Chromsaures Quecksilberoxydul ist ein orangegelbes, in Wasser unauflösliches Pulver, dessen Farbe höher ausfällt, je nachdem es aus einer verdünnten Flüssigkeit niedergeschlagen wird. In Salpetersäure wird es aufgelöst, wobei es auf Kosten der Chromsäure zum Oxydsalze zersetzt wird; Alkalien schlagen also aus dieser Auflösung zuerst chromsaures Quecksilberoxyd, und dann grünes Chromoxyd nieder. Es wird im Glühen zersetzt und giebt grünes Chromoxyd. Essigsaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn das Oxydul in sehr verdünnter und kochendheifser Essigsäure aufgelöst wird, und man die filtrirte Auflösung darauf erkalten läfst. Man kann es auch erhalten, wenn eine kochendheifse und verdünnte Auflösung des salpetersauren Oxydulsalzes mit einer ebenfalls heifsen Auflösung von essigsaurem Kali niedergeschlagen wird. Nach Stromeyer krystallisirt es in leichten, silberglänzenden, halb-

klaren Schuppen, die fett anzufühlen, biegsam und zähe sind, so daſs man sie schwer pulverisiren kann. Sie haben einen schwachen metallischen Geschmack, und riechen nach Essig. Aus der Luft zieht es keine Feuchtigkeit an, es verwittert auch nicht; aber in offenen Gefäſsen oxydirt es sich an der Oberfläche, und wird mit einem gelben Pulver bedeckt. Im feuchten Zustande dem Sonnenlichte ausgestellt, nimmt es gleich eine schwarze Farbe an, aber im Finstern wird es wieder farbenlos oder gelb. In der Sublimation wird es zersetzt, wobei ein kleiner Theil des Salzes unverändert entweicht. Es ist in kaltem Wasser unauflöslich, wenn dieses nicht ein wenig Essig enthält, und in kochendheiſsem Wasser wird es zum Theil zerlegt; es setzt sich metallisches Quecksilber ab, und es bildet sich Oxydsalz. In Alkohol ist es unauflöslich, aber damit digerirt wird es davon zersetzt, es wird Quecksilber reducirt und Essigäther gebildet. Kaustische Alkalien scheiden daraus ein schwarzes Pulver ab, welches ein basisches, essigsaures Oxydulsalz enthält. Kleesaures Quecksilberoxydul wird erhalten, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit kleesaurem Alkali niedergeschlagen wird. Es ist ein weiſses, in Wasser beinahe unauflösliches Pulver, welches erhitzt mit einer kleinen Explosion zersetzt wird. Citronensaures Quecksilberoxydul ist ein schwerauflösliches, weiſses Pulver, welches von Salpetersäure leicht aufgelöst und durch Glühen zersetzt wird. Weinsteinsaures Quecksilberoxydul läſst sich nur langsam auflösen und krystallisirt in weiſsen, glänzenden Schuppen. Benzoësaures Quecksilberoxydul ist ein weiſses Pulver, welches sich nur langsam auflösen läſst. Es ist flüchtig und sublimirt sich in weiſsen, federartigen Krystallen. Bernsteinsaures, galläpfelsaures und honigsteinsaures Quecksilberoxydul sind alle farbenlos und unauflöslich.

Die Oxydsalze unterscheiden sich von den Oxydulsalzen durch die gröſsere Verwandtschaft, welche zwischen den meisten Säuren und dem Oxyd, als zwischen diesem und dem Oxydul statt findet, woher auch letzteres von

ersterem niedergeschlagen wird. Die Oxydsalze des Quecksilbers haben einen höchst unangenehmen, metallischen Geschmack. Sie werden von den kaustischen Alkalien zersetzt, wobei sie eine citronengelbe Farbe annehmen, und von kohlensauren Alkalien zerlegt, werden sie rostfarbig. Von Blutlauge werden sie nicht niedergeschlagen, und ein geringer Zusatz von Schwefelwasserstoffgas fällt aus ihrer Auflösung zuerst einen weifsen Niederschlag oder einen dunkelen, der bald weifs wird und ein Oxydulsalz ist; und nachher, wenn mehr Schwefelwasserstoffgas zukommt, wird auch das Oxydulsalz zu Schwefelquecksilber reducirt und nimmt eine schwarze Farbe an. Schwefelsaures Quecksilberoxyd erhält man, wenn gleiche Theile Quecksilber und Schwefelsäure, oder am besten 5 Th. Säure auf 4 Th. Metall zusammen gekocht werden, bis alles zur trockenen Salzmasse verwandelt ist. Man bekommt ein weifses, krystallinisches Salz, welches das neutrale Oxydsalz ist, und welches, so wie mehrere andere, in aufgelöster Form nicht existiren kann. Mit Wasser übergossen, wird es sogleich in ein saures Salz, das sich auflöst, und in ein basisches, welches unaufgelöst bleibt, zerlegt. Das in Wasser aufgelöste saure Salz kann durch Verdampfen des Wassers zum Anschiefsen in weifsen, nadelförmigen Krystallen gebracht werden. Diese ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an und werden aus einer concentrirten Auflösung niedergeschlagen, wenn man concentrirte Säure zugiefst. Das neutrale Salz wiedersteht anfangs der Einwirkung des Wassers, aber wenn sie zusammen digerirt werden, findet die Zersetzung vollständig statt, und es bleibt ein reines, basisches Salz von einer schönen, citronengelben Farbe zurück. Man nannte es ehemals *Turpethum minerale*, wegen der Aehnlichkeit, die man in seinen medicinischen Wirkungen mit der Wurzel einer in vorigen Zeiten officinellen Pflanze, *Convolvulus turpethum*, zu finden glaubte. Das basische Salz ist in Wasser nicht völlig unauflöslich. Man hat gefunden, dafs es in 2000 Th. kaltem und in 600 Th. kochendem Wasser aufgelöst wird. Nach Sefströms Versuchen wird

das Quecksilberoxyd von concentrirter Schwefelsäure nur sehr langsam aufgelöst, so daſs nach dem Kochen der Mischung ein groſser Theil unaufgelöst bleibt. In verdünnter Säure wird sie allmählig zum basischen Salze verwandelt. Das Verhalten der schweflichten Säure zum Quecksilberoxyd ist nicht untersucht. Aus ihrer Verbindung müſste ein neutrales, schwefelsaures Oxydulsalz entstehen, welches aber nicht zu existiren scheint. Herschel hat versucht, eine Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd mit unterschweflichtsaurem Kali niederzuschlagen, woraus ein schmutzig-hellgelber Niederschlag entstand, den er als mechanisch gemengt aus salzsaurem Quecksilberoxydul mit Schwefel und unterschweflichtsaurem Quecksilberoxyd ansieht, wobei freie Schwefelsäure in der Auflösung entstehen würde. Dieses bedarf jedoch noch einer näheren Untersuchung. Salpetersaures Quecksilberoxyd erhält man, wenn Quecksilber in kochender Salpetersäure aufgelöst, und die erhaltene Auflösung darauf mit mehr Salpetersäure gekocht wird, bis ein Tropfen davon in salzsäurehaltigem Wasser nichts niederschlägt, oder auch, wenn das Oxyd durch Kochen in Salpetersäure aufgelöst wird, worauf man die Flüssigkeit bis zur Trockne abdampfen läſst. Das neutrale Salz ist, nachdem es einmal feste Form angenommen hat, nach Sefströms Versuchen, in Wasser unauflöslich, und die Auflösung muſs also einen Ueberschuſs von Säure haben, wenn es darin aufgelöst bleiben soll. Es schieſst aus der abgedampften Auflösung in langen, dünnen Blättern an. Die rückständige Auflösung ist ein saures Salz, welches nach Sefström, durch wiederholtes Abdampfen nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, sondern zur syrupsdicken Masse eintrocknet; und wenn dabei der Ueberschuſs von Säure zugleich abgedampft wird, so ist der Rückstand in Wasser unauflöslich. Die Krystalle des neutralen Salzes werden in kaltem Wasser undurchsichtig, ohne sich aufzulösen; werden sie mit dem Wasser gekocht, so wird das Salz zersetzt und hinterläſst ein schönes, rothes Oxyd. Auch das saure Salz wird von Wasser zersetzt, wenn eine

concentrirte Auflösung davon mit kaltem Wasser verdünnt wird, wobei sich das neutrale Salz pulverförmig niederschlägt. Es giebt jedoch eine Methode, wodurch man eine neutrale Auflösung dieses Salzes erhalten kann, wenn nämlich eine Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd zerlegt wird, wobei salzsaures Silberoxyd sich niederschlägt und salpetersaures Quecksilberoxyd in der Auflösung zurückbleibt. Man giebt ebenfalls an, daſs ein basisches, salpetersaures Oxydsalz erhalten wird, wenn eine kochendheiſse Auflösung von Quecksilber mit siedendheiſsem Wasser gemischt wird. Dieses Salz hat eine citronengelbe Farbe, ist pulverförmig und enthält Oxydul. Es ist das vorerwähnte, basische Oxydulsalz. Salzsaures Quecksilberoxyd, gewöhnlich Sublimat, *mercurius sublimatus corrosivus* oder *Hydrargyrum corrosivum album* genannt, kann auf mehrerlei Weise bereitet werden. Die sicherste und am wenigsten kostspielige Bereitungsart ist die, wenn gleiche Theile trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd und salzsaures Natron in einem Mörser sehr genau gemischt werden, und das Gemenge in einen gläsernen Kolben mit weitem und langem Hals, oder am besten in eine weithalsige Retorte eingelegt und im Tiegelbade einer allmählig vermehrten Hitze ausgesetzt wird. Man erhält im Halse der Retorte ein krystallisirtes, farbenloses Sublimat, welches salzsaures Quecksilberoxyd ist, und es bleibt schwefelsaures Natron in der Retorte zurück. Nach Sefströms Angabe erhält man auch dieses Salz sehr leicht, wenn eine kochende, concentrirte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit concentrirter Salzsäure, so lange sich etwas niederschlägt, versetzt wird, und man eine gleiche Quantität Salzsäure, wie die zum Niederschlagen angewandte, zusetzt, und das Gemenge ins Kochen kommen läſst. Der Niederschlag löst sich allmählig wieder auf, und die Auflösung läſst man erkalten, wobei das salzsaure Salz in schönen Krystallen anschieſst. Man kann es auch erhalten, theils wenn das Oxyd unmittelbar in Salzsäure aufgelöst wird, theils wenn das vorerwähnte Gemenge

des schwefelsauren Salzes mit salzsaurem Natron, mit Alkohol digerirt wird, welcher salzsaures Quecksilberoxyd auflöst. Diese letztere Operation ist jedoch in der Hinsicht fehlerhaft, weil der Alkohol das überschüssig zugesetzte salzsaure Natron zugleich mit auflöst, und der Alkohol beim Abdestilliren der Auflösung verloren gehen muſs. Das auf die eine oder andere Art erhaltene Salz ist krystallinisch und bildet entweder nadelförmige, oder plattgedrückte, vierseitige Prismen, die sich an der Luft nicht verändern. Es schmilzt bei einer höheren Temperatur, geräth in Kochen und verfliegt. Es löst sich in 16 Th. kalten und in 3 Th. kochenden Wassers und in $2\frac{1}{3}$ kalten und $1\frac{1}{6}$ kochenden Alkohols, und in 3 Th. kalten Aethers auf. Werden diese Auflösungen in offener Luft abgedampft, so enthalten die Dämpfe eine kleine Quantität des Salzes und nehmen einen eigenen, scharfen Geruch an. Dieses Salz wird nicht von Schwefelsäure zersetzt. Von Salpetersäure wird es leichter, als von Wasser aufgelöst, aber es schieſst beim Erkalten, oder durch Abdampfen wieder daraus an. Von Salzsäure wird es auch leichter, als von Wasser aufgelöst. Ein Cubikzoll kochendheiſse concentrirte Salzsäure löst, nach John Davy, gegen 1000 Gran salzsaures Quecksilberoxyd auf und erstarrt bei Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse von perlenmutterartigem Glanz; aber von einer so gelinden Wärme, als die der Hand, wird sie wieder flüssig. Der Luft ausgesetzt, verwittert es, verliert den Ueberschuſs von Salzsäure und hinterläſst nur ein neutrales Salz. Es wird auch durch die Destillation zersetzt. Diese Verbindung scheint also ein saures Salz zu sein, verdient jedoch noch eine nähere Untersuchung. Salzsaures Quecksilberoxyd absorbirt das Ammoniakgas nicht, wenn es diesem Gase ausgesetzt wird. Seine Auflösungen der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, setzen nach einiger Zeit Oxydulsalz ab, und die Auflösung wird sauer. Es wird von brennbaren Körpern langsam zersetzt, wobei das Oxydsalz zum Oxydulsalze reducirt wird, und dieses geschieht besonders leicht, wenn sie

vom Sonnenlicht getroffen werden. So z. B. muſs man Auflösungen von Sublimat, die zugleich Gummiextract, irgend ein flüchtiges Oel, Spiritus oder etwas ähnliches enthalten, an keinem, den Sonnenstrahlen ausgesetzten Orte stehen lassen. Dieses Salzes bedient man sich in der Arzenei, aber es ist zugleich ein so kräftiges Gift, daſs es der arsenichten Säure wenig nachgiebt. Man hat gegen die vom Sublimat verursachten Vergiftungen Hepar anzuwenden gesucht, aber mit wenig Nutzen. Orfila entdeckte später, daſs das Eiweiſs ein so vortreffliches Gegengift ist, daſs die giftigen Wirkungen des Sublimats dadurch in wenigen Augenblicken aufhören. Eine Person hatte aus Versehen eine zu groſse Dose von Sublimat eingenommen, wovon sich die giftigen Wirkungen schon eingefunden hatten, als Orfila gerufen wurde. Die Eigenschaft des Eiweiſses, den Sublimat aus seiner Auflösung niederzuschlagen, veranlaſste ihn, diesen Stoff, welcher zufälligerweise leicht anzuschaffen war, zu versuchen. Dem Kranken wurde sogleich dadurch geholfen, und die Erfahrung hat nachher die Richtigkeit dieser Entdeckung bestätigt; Taddei will sogar auch den Kleber als wirksam befunden haben. Uebergieſst man animalische Stoffe mit einer Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd, so verbinden sie sich mit dem Salze, schrumpfen etwas zusammen, werden fester, nehmen eine weiſse Farbe an, und sind darauf nicht mehr der Verwesung unterworfen. Man bedient sich des Sublimats zur Verwahrung gewisser anatomischer Präparate, und man hat es mit glücklichem Erfolge angewandt, um Leichen, die man einige Zeit vor dem Einkleiden in eine Auflösung von Sublimat in starkem Branntwein eingetränkt hat, gegen die Verwesung zu bewahren. Basisches salzsaures Quecksilberoxyd wird erhalten, wenn Salzsäure-Superoxydul durch eine Mischung von Quecksilberoxyd mit Wasser geleitet wird. Das Oxyd erhält nach und nach ein glänzendes, krystallinisches Ansehen, eine schwarze Farbe und, wird dem Blei-Superoxyd ähnlich. Man kann es auch erhalten, wenn salzsaures Quecksilberoxyd mit Quecksilberoxyd gekocht wird.

Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt, es sublimirt sich neutrales Oxydsalz, und es bleibt rothes Oxyd übrig. Seine Aehnlichkeit im Ansehen mit mehreren der Superoxyde, hatte anfangs die Meinung veranlaſst, daſs es ein Superoxyd ist. Oxydirt salzsaures Quecksilberoxyd erhält man bei der vorhergenannten Bereitung des eben angeführten Salzes. Es ist in Wasser auflöslicher, als das salzsaure, und kann durch vorsichtiges Abdampfen gröſstentheils davon befreit werden. Es schieſst in nadelförmigen Krystallen an, und wird in 4 Theilen kalten Wassers aufgelöst. Säuren entwickeln daraus Sauerstoffgas und Salzsäure-Superoxydul oder Chlor. Jodsaures Quecksilberoxyd ist ein hochgelber, unauflöslicher Niederschlag. Das oxydirt jodsaure Salz ist in Wasser auflöslich. Phosphorsaures Quecksilberoxyd ist weiſs und unauflöslich, aber es wird in einem Ueberschuſs von Phosphorsäure aufgelöst. Fluſsspathsaures Quecksilberoxyd wird bei einem groſsen Ueberschuſs von der Fluſsspathsäure aufgelöst und schieſst beim Abdampfen der Säure in kleinen, gelblichen Krystallschuppen an. Es sublimirt sich in einer höheren Temperatur. Vom Wasser wird es in ein saures auflösliches und in ein basisches unauflösliches Salz zersetzt. Boraxsaures Quecksilberoxyd ist unbekannt. Die Selensäure giebt mit dem Quecksilberoxyd zwei Salze. Das neutrale ist ein weiſses, in Wasser schwerauflösliches Pulver. Das saure Salz (das Biseleniat) erhält man, wenn Selensäure so lange mit Quecksilberoxyd gesättigt wird, bis ein neutrales Salz sich niederzuschlagen anfängt. Nach dem Abdampfen schieſst es in groſsen, gestreiften, prismatischen Krystallen an. Die Krystalle enthalten viel Krystallwasser. Sie werden ein wenig vom Alkohol aufgelöst. Das Quecksilberoxyd wird daraus von den Alkalien nicht völlig niedergeschlagen. Kohlensaure Alkalien schlagen einen sehr geringen Theil daraus nieder. Durch kaustische Alkalien wird mehr niedergeschlagen, aber die Flüssigkeit behält, auch mit einem Ueberschuſs von Alkali, ihren metallischen Geschmack, und giebt metallisches

Queck-

Quecksilber, wenn das trockene Salz geglüht wird. Schweflichte Säure schlägt daraus eine Mischung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und Selenium nieder. Dieses Salz schmilzt leicht in seinem Krystallwasser, und je nachdem dieses verdampft, trocknet es zur krystallinischen Salzmasse ein, die, ohne weiter zu schmelzen, unverändert sublimirt wird. Arseniksaures, molybdänsaures und wolframsaures Quecksilberoxyd sind unbekannt. Chromsaures Quecksilberoxyd ist, nach Vauquelin, in Säuren und zum Theil in Wasser auflöslich. Aus sauren Auflösungen wird es von Alkalien als ein schweres, dunkelviolettes Krystallpulver niedergeschlagen. Von überschüssigem Alkali wird es zersetzt und giebt rothes Oxyd. Durch Glühen wird es zerlegt, aber in offenen Gefäſsen sublimirt sich ein Theil davon in kleinen purpurfarbigen Nadeln. Antimonsaures Quecksilberoxyd, welches durch doppelte Zersetzung auf nassem Wege bereitet ist, bildet einen orangegelben Niederschlag. Man erhält es auf trocknem Wege, wenn 1 Theil Antimonpulver mit 6 bis 8 Th. Quecksilberoxyd gemischt und in einer gläsernen Retorte erhitzt werden. Das Antimon oxydirt sich dann auf Kosten des Oxyds unter Feuererscheinung; es destillirt Quecksilber über, und in der Retorte bleibt eine dunkelolivengrüne Masse zurück, die, ohne zersetzt zu werden, schwach geglüht werden kann. Diese Verbindung verhält sich dann, wie die geglühten Antimonsalze, in einer Art von chemischer Indifferenz, und wird jetzt weder von Säuren, noch von Alkalien auf dem nassen Wege angegriffen. Von kochender Salzsäure wird sie in kleiner Quantität aufgelöst, und Ammoniak scheidet daraus einen hellgrünen Niederschlag wieder ab. Wird dieser bis zum vollen Glühen erhitzt, so zersetzt er sich; es geht Quecksilber und Sauerstoffgas zuerst über, und Antimonsäure bleibt zurück, die bei einer noch höheren Temperatur Sauerstoffgas giebt und antimonichte Säure zurückläſst. Tellursaures Quecksilberoxyd ist ein weiſser, unauflöslicher Niederschlag. Essigsaures Quecksilberoxyd wird, nach Stro-

meyer, erhalten, wenn das Oxyd bei einer sehr gelinden Digestion in concentrirter Essigsäure aufgelöst, und die Auflösung darauf der freiwilligen Verdampfung überlassen wird. Es schieſst dann in vierseitigen Tafeln an, die theils durchsichtig, theils von Perlenmutterglanz und durchscheinend sind. Das Salz wird an der Luft nicht feucht, aber in offenen Gefäſsen verliert es sehr bald einen Theil seiner Säure und nimmt an der Oberfläche eine gelbe Farbe an, wobei es in ein basisches Oxydsalz verwandelt wird. 1 Th. krystallisirtes Salz wird in $2\frac{3}{4}$ Th. kaltem Wasser aufgelöst. Kochendes Wasser löst es in noch gröſserer Menge auf, aber ein Theil der Säure verfliegt und läſst das basische Salz zurück. Dieses geschieht jedoch nicht, wenn das Wasser vorher mit etwas Essigsäure gemischt wird. Das Salz ist vom Kochen noch einer anderen Zersetzung unterworfen. Das Oxyd wird von der Essigsäure zum Oxydul reducirt, und die kochende Auflösung schlägt mit Salzsäure das salzsaure Oxydulsalz nieder. Es wird auch, obgleich in geringer Quantität, von Alkohol aufgelöst, und ist dabei einer gleichen Zersetzung wie im Wasser unterworfen. 100 Th. Alkohol lösen nur $5\frac{2}{3}$ Th. des Oxydsalzes auf. Kleesaures Quecksilberoxyd erhält man, wenn das vorhergehende Salz mit Kleesäure, oder mit einem kleesauren Salze niedergeschlagen wird. Es ist ein weiſses, unauflösliches Pulver. In einer höheren Temperatur verbrennt es mit einer schwachen Verpuffung. Weinsteinsaures Quecksilberoxyd wird als ein weiſses Krystallpulver niedergeschlagen, wenn Weinsteinsäure in das essigsaure Oxydsalz eingetröpfelt wird, wobei der ganze Gehalt von Oxyd aus der Essigsäure völlig gefällt werden kann. Citronensaures Quecksilberoxyd ist ein weiſses, unauflösliches Pulver. Galläpfelsäure und Galläpfelinfusion schlagen aus dem essigsauren Quecksilberoxyd ein rothgelbes, und zuletzt ein rostfarbiges, flockiges Pulver nieder. Blausaures Quecksilberoxyd nannte man vormals eine Verbindung von Quecksilber mit Cyanogen, Quecksilbercyan oder Cyanquecksilber. Man er-

hält es auf folgende Art: 2 Th. gutes und fein gepulvertes Berlinerblau, wovon unten beim Eisen die Rede sein wird, kocht man mit 8 Th. Wasser, bis das Gemenge eine hellbraune Farbe erhält. Es wird dann filtrirt, und darauf zur Krystallisation abgedampft. Bei dieser Gelegenheit verbindet sich entweder der Sauerstoff des Quecksilberoxyds mit dem Wasserstoff der Blausäure, und das Metall mit dem dabei vom Wasserstoff abgeschiedenen Cyan, oder wenn das Berlinerblau keine Blausäure enthält, vertauschen das Quecksilber und das Eisen unter einander das Cyan und den Sauerstoff, indem sich das Eisen auf Kosten des Quecksilberoxyds oxydirt, und diesem sein Cyan abgiebt, wobei das Eisenoxyd mit der ihm eigenthümlichen Farbe zum Vorschein kommt. Das blausaure Eisenoxydul bleibt dennoch dabei unzersetzt, so daſs, wenn man auf die im Filtrum zurückbleibende gelbbraune Masse eine Säure gieſst, sich eine bedeutende Portion Berlinerblau aufs neue bildet. Die filtrirte Auflösung, welche das Cyanquecksilber enthält, ist jedoch nicht ganz eisenfrei. Man muſs sie mit etwas Quecksilberoxyd digeriren, wodurch das Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Dann bringt man die Flüssigkeit aufs Filtrum und mischt sie, zu völliger Sättigung, mit Blausäure. Diese Blausäure kann man so bereiten, (es ist bekannt, daſs die Säure nicht lange aufbewahrt werden kann) daſs man die Hälfte der Auflösung abnimmt, Schwefelwasserstoffgas dadurch streichen läſst, so lange noch ein Niederschlag von Schwefelquecksilber entsteht, und darauf die geseihete Flüssigkeit, die jetzt Blausäure und ein wenig überschüssigen Schwefelwasserstoff enthält, zur anderen Hälfte gieſst, filtrirt und zur Krystallisation abdampft. Diese Verbindung hat so vollkommen alle Eigenschaften eines Quecksilbersalzes, daſs sie ohne die augenscheinlichsten Beweise nicht für etwas anderes sollte angesehen werden können. Vom Alkohol wird sie wenig aufgelöst, aber in Wasser ist sie leicht auflöslich, weit mehr in kochendheiſsem, als in kaltem. Sie hat vollkommen den Geschmack eines Quecksilberoxydsalzes, und äuſsert, innerlich genommen, dieselben

giftigen Wirkungen. Gay Lussac hat jedoch gezeigt, dafs sie nur aus Quecksilber, Kohlenstoff und Stickstoff besteht, und dafs sie, wenn man sie, nachdem sie vollkommen getrocknet war, in einer Retorte erhitzt, Cyanogengas, welches er auf diese Art entdeckte, und metallisches Quecksilber giebt. Füllt man eine Glocke über Quecksilber mit blausaurem Gas, welches man vorher, um allzu heftige Wirkung zu vermeiden, mit einem anderen Gas verdünnt hat, und thut nachher etwas Quecksilberoxyd hinein, so verbindet sich das Quecksilber sogleich mit dem Cyan, und es bildet sich vom Sauerstoff des Oxyds und dem Wasserstoff der Säure Wasser, welches Wasser von der Hitze, welche durch die Verbindung entsteht, verflüchtigt und auf der gläsernen Glocke in Tropfen condensirt wird. Die Verwandtschaft des Quecksilbers zu Cyanogen ist so stark, dafs sein Oxyd alle blausauren Salze, sogar blausaures Kali zerlegt, und das Kali in den freien und kaustischen Zustand versetzt. Diese Verbindung wird nicht von anderen Säuren, als nur von der Salzsäure, der Jodsäure und dem Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Von Salpetersäure wird sie aufgelöst, ohne zersetzt zu werden. Uebergiefst man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so schwillt sie zu einer kleisterähnlichen Masse an, die einen schwachen Geruch von Blausäure hat, und wenn sie erhitzt wird, schwefelsaures Quecksilberoxyd bildet; das Cyanogen wird auf Kosten der Säure zersetzt, und es entsteht Ammoniak, schweflichtsaures Gas und kohlensaures Gas. Wird die kleisterartige Masse mit überschüssiger Schwefelsäure gemischt, so löst sich ein kleiner Theil davon in der Schwefelsäure auf; mischt man darauf diese Säure mit etwas Wasser, so trübt sie sich, und wenn man mehr davon zugiefst, wird sie wieder klar. Die Erklärung hiervon ist die, dafs sich das Cyanquecksilber mit der Schwefelsäure zu einem sauren Oxydsalze mit Blausäure und Schwefelsäure verbindet, welches in concentrirter Schwefelsäure auflöslich ist, aber von der Säure daraus wieder abgeschieden wird, wenn diese diluirt wird. Von mehr Wasser wird diese Ver-

bindung zersetzt, und das Cyanquecksilber löst sich wieder darin auf. Dieser Verbindungen von Schwefelsäure mit den Cyanverbindungen werde ich bei dem Cyaneisen ausführlicher erwähnen. Wird das Cyanquecksilber und Quecksilberoxyd digerirt, so löst es viel davon auf, und es entsteht eine Verbindung, die alle Eigenschaften eines basischen Salzes hat, und dieses geschieht entweder dadurch, dafs sich die Cyanverbindung mit dem Oxyd verbinden kann, oder dadurch, dafs, durch die Dazwischenkunft des Oxyds, die Cyanverbindung sich in blausaures Quecksilberoxyd verwandelt, und die Verbindung also wirklich basisches blausaures Quecksilberoxyd ist. In Wasser löst es sich leichter, als das Cyanquecksilber auf, krystallisirt schwieriger und bildet kleine, nadelförmige Krystalle. In der Destillation giebt es Blausäure, Wasser, blausaures Ammoniak und kohlensaures Gas. Das Cyanquecksilber ist so zusammengesetzt, dafs, wenn das Quecksilber auf Kosten des Wassers mit dem Sauerstoff zum Oxyd verbunden wird, sich gerade die Menge Wasserstoff entbindet, die nöthig ist, um Cyanogen in Blausäure zu verwandeln; man kennt indefs keine solche Verbindung unter diesen Körpern, die dem blausauren Quecksilberoxydul entspräche, denn wenn das Oxydul sogar mit verdünnter Blausäure behandelt wird, so entsteht das gewöhnliche Cyanquecksilber, und die Hälfte des Quecksilbers wird reducirt. — Mit Schwefelcyan giebt das Quecksilber zwei Verbindungen, von welchen die eine einer Verbindung der sogenannten schwefelhaltigen Blausäure mit dem Oxydul, und die andere der Verbindung dieser Säure mit dem Oxyd entspricht. Die letztere dieser Verbindungen, das Schwefelcyan-Quecksilber *(Sulfocyanur im Maximum)* erhält man, wenn schwefelhaltige Blausäure mit Quecksilberoxyd gehörig neutralisirt und die Auflösung dem freiwilligen Verdampfen überlassen wird. Es schiefst in strahligen Krystallen, die einen scharfen metallischen Geschmack haben, sehr langsam an. In der Destillation wird es zersetzt, und giebt bei der ersten Einwirkung der Hitze sein Schwe-

felcyan ab, welches auf Kosten des in die Krystalle eingehenden Wassers zersetzt wird. Es entsteht dabei kohlensaures Ammoniak, Stickstoffgas, Schwefelalkohol und Cyanogengas, und es bleibt ein gelber oder bräunlicher Stoff in der Retorte zurück, welcher das Schwefelcyanquecksilber im Minimum ist. Man erhält dieses ebenfalls, wenn die Auflösung des vorhergehenden mit einem Ueberschuſs von Quecksilberoxyd erhitzt wird, wobei es sich als ein citronengelbes, nicht krystallinisches, in Wasser unauflösliches Pulver absetzt. Man erhält es auch, wenn das Cyanquecksilber mit $\frac{1}{5}$ Schwefel in kleineren Stücken, gemischt, bei einer langsam vermehrten Hitze destillirt wird. Mischt man die Masse gut zusammen, so bläht sie sich während der Zersetzung so stark auf, daſs die Oeffnung des Gefäſses davon verstopft wird. Bei dieser Gelegenheit verbindet sich die Hälfte des Cyanogens mit Schwefel und Quecksilber zur Sulfocyanur im Minimum, und die andere Hälfte wird theils ausgetrieben, theils vom Schwefel in Schwefelkohlenstoff und Stickstoffgas zersetzt. Nachdem der Schwefel abdestillirt ist, bleibt die Sulfocyanur im Minimum in der Retorte zurück. Bei einer noch höheren Temperatur wird auch diese zersetzt, giebt Zinnober und Cyanogengas. Wird sie in kleiner Quantität einer schnell eintretenden Hitze ausgesetzt, z. B. am Ende einer zugeblasenen Barometerröhre, so wird ein Theil, unverändert, zur halbdurchsichtigen, krystallinischen, citronengelben Masse sublimirt. Kocht man diese Sulfocyanur mit concentrirter Salzsäure, so wird eine kleine Menge davon in der Säure aufgelöst, die von zugegossenem Wasser wieder ausgefällt wird. Vom Königswasser wird sie nicht angegriffen, wenn es nicht aus concentrirten Säuren bereitet ist, in welchem Fall es sich sehr langsam zersetzt; und wenn die Säure, nachdem sie eine Weile gekocht hat, mit kaltem Wasser verdünnt wird, so schlägt sich immer eine Portion der Sulfocyanur daraus unzersetzt nieder. Diese, wenn ich es so nennen darf, Indifferenz bei der Einwirkung so oxydirender Säuren, ist sehr bemerkenswerth, da doch ein jeder der Bestand-

theile für sich oxydirt werden würde. Das Quecksilber verbindet sich auch mit Schwefelkohlenstoff. Man erhält eine solche Carbosulfur, entweder wenn eine Auflösung von Schwefelkohlenstoff in Schwefelkalium im Minimum mit einer Auflösung von einem Quecksilberoxydsalze gemischt wird, oder wenn man ein Gemenge von Quecksilberoxyd mit Schwefelkohlenstoff und Wasser mischt. Die neue Verbindung ist hochgelb, zersetzt sich nicht von selbst, wenn man sie in Berührung mit Wasser stehen läſst. Von der Salzsäure wird sie weder aufgelöst, noch zersetzt. Man hat die Vermuthung aufgestellt, daſs das bei Idria vorkommende Quecksilber-Lebererz diese Verbindung sei; aber auſserdem, daſs diese Schwefelkohlenstoffverbindung geruchlos ist, deuten alle Umstände dahin, daſs der Geruch und Kohlengehalt des Minerals von organischen Ueberresten herrühre, wovon das Quecksilber-Lebererz nicht selten sehr sichtbare Merkmahle zeigt.

Doppelsalze.

Die beiden Oxydationsstufen des Quecksilbers geben verschiedene Doppelsalze, unter welchen jedoch die mit Ammoniak am allgemeinsten und am meisten bekannt sind; und man hat alle Veranlassung, zu vermuthen, daſs alle Quecksilbersalze mit Ammoniak, sowohl ein neutrales, als ein basisches Doppelsalz geben. Man hat bisher den meisten dieser Doppelsalze wenig Aufmerksamkeit geschenkt; ich werde daher nur diejenigen anführen, welche besonders untersucht worden sind.

Schwefelsäure, Ammoniak und Quecksilberoxyd geben ein in Wasser schwerauflösliches Salz, welches in überschüssigem Ammoniak aufgelöst wird. Man erhält es am besten, wenn das Quecksilbersalz mit schwefelsaurem Ammoniak gemischt wird. Behandelt man das schwefelsaure Oxydsalz mit kaustischem Ammoniak, so soll dieses davon zum Theil zerlegt und Oxydul gebildet werden. Ich habe Veranlassung, zu vermuthen, daſs man sich, als diese Erfahrung gemacht wurde, eines oxydulhaltigen Salzes bedient hat; denn wir haben gesehen, daſs

kaustisches Ammoniak mit dem rothen Oxyd in Verbindung tritt, und bei einer höheren Temperatur zum Theil unzersetzt davon ausgejagt wird. Salpetersäure, Ammoniak und Quecksilberoxydul geben ein in Wasser auflösliches Doppelsalz. Wenn das Quecksilberoxydul nach Hahnemann's Vorschrift bereitet wird, geschieht es durch Niederschlagen mit Ammoniak aus dem salpetersauren Oxydulsalze, und es schlägt sich dabei das Oxydul rein nieder, bis die Auflösung mit dem zugesetzten Ammoniak ein Doppelsalz bildet, welches jedoch nicht für sich ist untersucht worden. Wird mit dem Zusetzen des Ammoniaks fortgefahren, so bildet sich ein basisches Doppelsalz, welches mit weiſser Farbe niedergeschlagen wird. Es löst sich in 1200 Th. kalten Wassers auf, und wird durch Zusatz von Ammoniak auflöslicher. Salzsäure, Ammoniak und Quecksilberoxyd geben ein Doppelsalz, welches in Wasser leicht auflöslich ist, und giebt Krystalle, die denen der einfachen Salze nicht ähnlich sind. Es wurde vormals Alembrothsalz genannt. Schlägt man ein Gemenge dieser beiden Salze mit einem Alkali, am besten mit Ammoniak, nieder, so wird ein weiſses, unauflösliches, basisches Salz, das aus Salzsäure, Quecksilberoxyd und Ammoniak besteht, niedergeschlagen, welches unter den Namen: *Mercurius cosmeticus*, *Mercur. praecipitatus albus*, in den Apotheken vorzukommen pflegt. Von kaustischem Kali oder Natron wird es zersetzt, wobei das Ammoniak verjagt und das Oxyd zurückbleibt; aber von kaustischem Ammoniak wird es nicht angegriffen. Von den übrigen Doppelsalzen mit Ammoniak werde ich bloſs das kleesaure nennen, welches, wegen seiner Eigenschaft bei einer höheren Temperatur mit heftiger Explosion zu verbrennen, merkwürdig ist. Hieher gehört auch die unter dem Namen: Howards Knallquecksilber, bekannte Verbindung. Dieses wird auf die Art bereitet, daſs 100 Gran reines Quecksilber in $1\frac{1}{2}$ Unze Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht aufgelöst werden, diese Auflösung gieſst man darauf in eine Flasche, die 2 Unzen des stärksten Alkohols enthält, und erwärmt sie schnell. Es ent-

entsteht dabei bald eine gegenseitige Wirkung zwischen der Säure und dem Alkohol, es bildet sich Salpeteräther, und es schlägt sich ein krystallinisches Pulver nieder. Man nimmt das Gemenge vom Feuer, nachdem es in Gährung gerathen ist, und man scheidet das Pulver von der Flüssigkeit ab, wenn es an Menge nicht mehr zuzunehmen scheint, wäscht es mit warmen Wasser, und trocknet es bei gelinder Wärme. Dieses Pulver enthält nun Kleesäure, Quecksilberoxyd, Ammoniak und ein ätherartiges Produkt aus der Flüssigkeit, worin es gebildet wird. Bis zu 186° erhitzt, verpufft es mit einem äuſserst heftigen und scharfen Knall. Uebrigens wird es vom Funken des Feuerstahls, vom elektrischen Funken, von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, und von einem Hammerschlage auf einen Amboſs, angezündet. Howard machte mehrere Versuche, es als Schieſspulver anzuwenden; es zersprengte die Kanone, während die Kugel nur einige Klafter weit geschleudert wurde. Diese ungleiche Wirkung, gegen die des Schieſspulvers, rührt davon her, daſs dieses Pulver bei seiner Verpuffung eine gewisse Menge gasförmiger Körper so augenblicklich hervorbringt, daſs die Kugel nicht Zeit hat herauszukommen, ehe entweder das Gewehr zersprungen ist, oder diese Gase wieder abgekühlt und condensirt worden sind. Beim Schieſspulver im Gegentheil, welches nur eine mechanische Mischung ist, hat die Verbrennung ein längeres Zeitmoment, und die Kugel ist schon in Bewegung, ehe die Explosion geendigt ist. Das Pulver entwickelt auſserdem eine gröſsere Menge gasförmiger Körper, und diese sind beinahe alle permanent.

Man bedient sich des Quecksilbers in den Künsten zu verschiedenem Gebrauch, z. B. zum Belegen der Spiegel, zu Vergoldungen, zum Ausziehen des Goldes und des Silbers aus verschiedenen Erzen u. s. w.; aber es wird am meisten als Arzeneimittel angewandt. Seine Oxydulsalze wirken auf den Körper als Laxirmittel, wenn sie in gröſserer Dose auf einmal eingenommen werden. In kleinerer Dose, und eine längere Zeit angewandt, verur-

sacht es ein eigenes Fieber, stumpfe Zähne, geschwollenes Zahnfleisch, Wunden im Inneren des Mundes, stinkenden Athem, und einen beträchtlichen Ausfluſs des Speichels. Man hat seine Wirkungen mit vielem Glück zur Heilung der venerischen Krankheiten angewandt, zur Verminderung der Heftigkeit der Symptome in schlimmen Fiebern, und gegen eine Menge verschiedener Krankheiten, in welchen die Quecksilberpräparate jetzt unser vorzügliches Heilmittel sind. Man giebt entweder seine Oxydulsalze als inneres Arzeneimittel, oder reibt gewisse Theile der Haut mit einer Mischung von äuſserst fein vertheiltem Quecksilber und Fett, *Unguentum Hydrargyri simplex* genannt, wobei man vermuthet, daſs das Metall sich an die Oberfläche der Haut oxydulirt, von der Säure in der Ausdünstung aufgelöst und absorbirt wird. Man hat lange angenommen, daſs diese Salbe oxydirtes Quecksilber enthalte, bis Vogel zu beweisen suchte, daſs es nur fein vertheiltes Metall enthalte. Donovan hat ausgemittelt, daſs ein Theil des Metalls sich wirklich als Oxydul im Fett aufgelöst befindet, und er schlieſst aus seinen Versuchen, daſs nur der aufgelöste Theil wirksam ist, und daſs der bloſs eingemischte metallische Theil als unnützerweise verschwendet angesehen werden kann. Er schreibt vor, eine solche Salbe auf die Art zu bereiten, daſs man z. B. 1 Pfund geschmolzenes Schweinefett, mit 6 Drachmen Quecksilberoxydul gemischt, welches man vorher mit einer kleineren Portion Fett gerieben hat, eine Stunde lang bei einer Temperatur, die zwischen + 150° und + 160° sein muſs, digerirt; man reibt es, bis es kalt wird, damit es gehörig gemischt werde. Geht die Hitze bei der Digestion bis zu 200°, so bildet sich metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd; wird diese Hitze noch mehr erhöht, so geschieht eine völlige Reduction. Auf jede Unze dieser Masse sollen sich 21 Gran, vom Fett chemisch aufgelösten Oxyduls befinden, das übrige ist nur mechanisch eingemischt. — Die Oxydsalze haben dieselben Wirkungen, wie die Oxydulsalze, aber sie äuſsern diese Wirkungen schneller und öfters mit einer

solchen Gewalt, daſs sie gefährliche Gifte sind, die, mit Vorsicht angewandt, unentbehrliche Arzeneimittel sind. Vergolder und Spiegelmacher verfallen, wenn sie sich den Dämpfen des metallischen Quecksilbers lange ausgesetzt haben, bisweilen, nach mehrjähriger Arbeit, in eine eigene, plagende Schwachheit im Muskelsystem, die von einem beständigen Zittern in jedem dem Willen unterworfenen Muskel begleitet wird, welchem selten geholfen werden kann. Es ist also von der äuſsersten Wichtigkeit, daſs diese Personen sich so viel möglich hüten, das Metall mit bloſsen Händen zu berühren, und daſs die Dämpfe desselben aus dem Zimmer gehörig abgeleitet werden, wozu D'Arcet einen eigenen Ofen erfunden hat, welcher die Dämpfe vollkommen ableitet, und dabei das abgerauchte Quecksilber wieder condensirt, so daſs es mit wenig Verlust wieder erhalten werden kann.

solchen Gewalt, daſs sie gefährliche Gifte sind, die, mit Vorsicht angewandt, unentbehrliche Arzneimittel sind. Vergolder und Spiegelmacher verfallen, wenn sie sich den Dämpfen des metallischen Quecksilbers lange ausgesetzt haben, bisweilen, nach mehrjähriger Arbeit, in eine eigene, plagende Schwachheit im Muskelsystem, die von einem beständigen Zittern in jedem dem Willen unterworfenen Muskel begleitet wird; welchem selten geholfen werden kann. Es ist also von der äuſsersten Wichtigkeit, daſs diese Personen sich so viel möglich hüten, das Metall mit bloſsen Händen zu berühren, und daſs die Dämpfe desselben aus dem Zimmer gehörig abgeleitet werden; wozu D'Arcet einen eigenen Ofen erfunden hat, welcher die Dämpfe vollkommen ableitet, und dabei das abgerauchte Quecksilber wieder condensirt, so daſs es mit wenig Verlust wieder erhalten werden kann.

Lehrbuch der Chemie,

von

J. Jacob Berzelius.

Zweiten Bandes zweite Abtheilung.

7. Kupfer. (*Cuprum.*)

Das Kupfer gehört zu den allgemeinsten Metallen. Man trifft es theils in gediegenem Zustande, und dann in cubischen oder in regelmäſsig octaëdrischen Krystallen angeschossen an, theils geschwefelt, theils oxydirt und theils als arseniksaures, kohlensaures und phosphorsaures Kupferoxyd. Dies Metall wird gewöhnlich aus seiner Verbindung mit dem Schwefel gewonnen. In den reichen Kupfergruben Nordamerika's und Sibiriens kommt das Kupfer öfters gediegen in groſser Menge vor. Die vornehmste schwedische Kupfergrube liegt bei Fahlun in der Provinz Dalarna.

Das Kupfer ist seit undenklichen Zeiten bekannt gewesen, weit früher als man das Eisen kannte, und es machte das Hauptmaterial in den Waffen und schneidenden Werkzeugen der ältesten Völker aus, welche gewöhnlich aus Kupfer, mit einer Portion Zinn versetzt, bestanden. Die Griechen und die Römer erhielten die gröſste Menge ihres Kupfers von der Insel Cypern, woher es den Namen *Cyprium* bekam, welches nachher in *Cuprum* umgeändert wurde.

Die gewöhnlich vorkommenden Kupfererze sind entweder reines Schwefelkupfer, von den Bergleuten graues Kupfererz genannt, und bisweilen Kupferlazur, welches das kupferreichste ist, aber nur selten in groſser Menge gefunden wird, oder gelbes Kupfererz, welches aus einer chemischen Verbindung von Schwefeleisen und Schwefelkupfer besteht, und worin das relative Verhältniſs der beiden Schwefelmetalle

sehr oft verschieden ist. Dieses Erz wird mit noch mehr Schwefeleisen gemischt, wenn es nicht damit von der Natur hinreichend gemengt ist, so daſs das Gemenge höchstens 8 pro Cent Kupfer enthält, wonach die Masse in eigenen Oefen oder sogenannten Rostgruben geröstet wird. Hiebei verbrennt der gröſste Theil des Schwefels, und die Metalle werden in basische schwefelsaure Salze umgeändert, die mit der Bergart und den noch nicht gerösteten Theilen des Erzes gemischt sind. Diese geröstete Mischung wird mit Zusatz von quarzhaltigen Mineralien niedergeschmolzen, wenn das Erz nicht eine hinreichende Menge davon enthielt, in eignen Oefen, Suluoefen genannt, wobei die Schwefelsäure zu Schwefel und das Kupferoxyd zu Kupfer reducirt werden. Es wird hier Schwefelkupfer wieder gebildet, während das meiste des Eisens mit der Kieselerde zu einer leichtflüssigen Schlacke sich verbindet; diese besteht aus einem Eisenoxydulsilicat, worin der Sauerstoff des Eisenoxyduls dem der Kieselerde an Menge gleich ist. Das Schwefelkupfer, welches am schwersten ist, sammelt sich in einer Grube am Boden des Ofens, und die leichtere Schlacke, welche obenauf schwimmt, wird abgenommen. Man sucht hierbei die Schlacke so leichtflüssig wie möglich zu erhalten, welches von richtigen Proportionen zwischen der Kieselerde und dem Eisenoxydul abhängt: weil, wenn die Schlacke nur langsam flieſst, kleine Theile des Schwefelkupfers, die nicht schwer genug sind, um darin niederzusinken, davon zurückgehalten werden und mit der Schlacke verloren gehen. Man nennt jetzt das geschmolzene Schwefelkupfer Skärsten. Es enthält noch viel Schwefeleisen.

Die Masse dieses Schwefelkupfers wird jetzt zerschlagen und in eigenen, mit Dächern versehenen Oefen geschmolzen. Diese Operation dauert mehrere Wochen und fordert Uebung und Geschicklichkeit der Arbeiter. Es verwandelt sich bei dieser Gelegenheit das Kupfer in Oxyd. Man reducirt dieses Oxyd mit Kohle unter Zusatz von quarzhaltigen Mineralien, deren Kieselerde das Ei-

senoxydul wegnimmt, womit die Kieselerde zur Schlacke schmilzt, und das reducirte Kupfer, welches noch Eisen, Schwefel, Silber und nicht selten Kobalt und Nickel enthält, bekommt den Namen Rohkupfer. Das erhaltene Rohkupfer wird durch Umschmelzung in einem eigenen Ofen gereinigt, wobei Schwefel, Eisen und überhaupt die darin enthaltenen verbrennlicheren Stoffe oxydirt und verschlackt werden. In diesem Reinigungsprozeſs nimmt man gewöhnlich zu einem Male eine Kupfermasse, die 3 Fuſs im Durchmesser hat und 2 Fuſs dick ist. Nachdem man sie hinreichend gereinigt hat, wirft man Wasser auf die Oberfläche des gereinigten Metalls; es bildet sich dadurch ein erstarrter Kuchen, welcher abgezogen wird, und dieses wird wiederholt bis die ganze Kupfermasse auf diese Art erstarrt und ausgezogen ist. Dieser Prozeſs wird das Gaarmachen genannt, und man nennt das gereinigte Kupfer Gaarkupfer (Rosette-Kupfer). Es stellt sich bei dieser Gelegenheit eine eigene Erscheinung ein, die noch nicht recht erklärt worden ist. Nachdem das Kupfer eine Zeit lang in Fluſs gewesen ist und entblöſst gestanden, wobei es von den Arbeitern fleiſsig abgeschäumt wird, entsteht oft eine Art von Kochen, es zerplatzen eine Menge Blasen auf der Oberfläche des Metalls und verursachen ein Spritzen von metallischem Kupfer, welches, wenn man über einem Theil der Oberfläche des Metalls eine Eisenschaufel hält, als das feinste Mehl auf die Schaufel herunter fällt. Man nennt dieses Kupferpulver, welches aus lauter sphärischen Körnern besteht, Spritzkupfer *).

*) Lucas, welcher fand, daſs das Silber im Schmelzen Sauerstoff aufnimmt, den es im Augenblick des Erstarrens wieder abgiebt, hat wahrscheinlich zu machen gesucht, daſs dieses auch mit dem Kupfer der Fall sei, woraus denn folgen sollte, daſs die Entwickelung von Sauerstoffgas diese Erscheinung verursachen würde; derselbe hat die Entwickelung des Sauerstoffgases dadurch zu bestätigen gesucht, daſs Kupfer, in Wasser gegossen, das Wasser mit Heftigkeit umherschleudert, welches von einer schnellen Gasentwickelung herrühren würde. Aber

Das reine Kupfer hat eine rothe Farbe, und theilt, wenn es mit schwitzigen Händen angefaſst wird, diesen einen eigenen, höchst unangenehmen Geruch mit. Es ist eines der geschmeidigsten Metalle. Es kann zum dünnsten Blatte ausgehämmert und zum feinsten Drath ausgezogen werden. Dabei hat es doch einen sehr starken Zusammenhang, so daſs ein Kupferdrath von $\frac{78}{1000}$ Zoll im Durchmesser, nach von Sickingen, eine Schwere von 302 Pfund, ohne zu zerreiſsen, tragen kann. Das Kupfer schmilzt bei 27 Pyrometergraden, gegen $+ 788°$ des Thermometers, und krystallisirt, beim langsamen Erkalten, in Octaëdern. Bei der Rothglühhitze ist es wenig geschmeidig. Das Kupfer ist einer der besten Leiter der Wärme, und dieſs ist vermuthlich die Ursache, weswegen, wenn Kupfer gegossen werden soll, die Formen völlig trocken sein müssen; denn die geringste Feuchtigkeit verursacht eine starke Explosion, welche die glühende Masse umherschleudert. Das eigenthümliche Gewicht des Kupfers im geschmolzenen Zustande fällt oft verschieden aus, weil es nicht selten kleine Höhlungen hat; daher kommt es auch, daſs man es so verschieden angegeben hat. Das richtigste scheint 8,667 für geschmolzenes und 8,723 für geschmiedetes oder gewalztes Kupfer zu sein. Brisson giebt letzteres zu 8,878 an, und Hatchett fand das eigenthümliche Gewicht des reinsten Fahluner Kupfers = 8,895.

Das Kupfer hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft. Es zersetzt das Wasser nicht, welche Temperatur man auch dazu anwenden mag, und wenn es mit concentrirter Salzsäure gekocht wird, giebt es kaum eine Spur von entwickeltem Wasserstoffgas. In der Luft wird es nicht oxydirt, wenn es nicht zugleich mit Wasser in

Chaudet hat gezeigt, daſs oxydationsfähigere Metalle als Kupfer, z. B. Zink, Wismuth, Antimon, dieselben Explosionen machen, wenn sie in glühendem Zustande ins Wasser gegossen werden, und daſs ein geringer Gehalt, z. B. von 2 p. C. Kupfer im Silber, letzteres hindert, Sauerstoffgas aufzunehmen und zu spritzen.

Berührung kommt; ist dieſs jedoch der Fall, so bildet es da, wo die Luft es berührt, kohlensaures Kupferoxyd. Bei einer etwas erhöheten Temperatur wird es zwar oxydirt, aber es entzündet sich nicht; daher kommt es, daſs das Kupfer, auch zur Härte des Stahls gebracht, nicht mit dem Feuerstein Funken giebt, denn die abgeriebenen Spähne verbrennen nicht. Aus dieser Ursache bedient man sich in den Pulverfabriken des Kupfers statt des Eisens zu den meisten Instrumenten. Bei einer sehr hohen Temperatur verbrennt das Kupfer mit grüner Flamme, und in einem angezündeten Strom von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas soll es, nach Thomson, mit einem blendenden Glanze brennen. Wenn Kupfer, oder dessen Oxyde, in ein Flammenfeuer geworfen wird, so erhält die Flamme eine grüne Farbe, die bei solchen Flammen, welche nicht stark leuchten, besonders schön ist. Bei gelinderem Glühen überkleidet es sich mit einer Rinde von Oxyd, deren Farbe, nach der ungleichen Menge von Sauerstoff, verschieden ausfällt und entweder roth oder schwarz wird. Im ersten Fall war der Zutritt der Luft geringer und die Oberfläche des Kupfers ist zu Oxydul verwandelt. Man pflegt oft polirte kupferne Gefäſse durch Kunst zu oxyduliren, wodurch sie der Luft und dem Wasser besser widerstehen; und dieses geschieht, wenn sie mit einem Gemenge rothen Eisenoxyds und Wasser übermalt, und darauf zu einem gewissen Grade erhitzt werden, worauf das Eisenoxyd abgewischt wird *). — Wir ken-

*) Das Kupfer kann auch auf nassem Wege oxydulirt werden, und dieses mit weit geringerer Mühe, als wenn es mit Eisenoxyd behandelt wird. Zwei Theile Grünspahn und ein Theil Salmiak werden in Essig aufgelöst. Die Auflösung wird gekocht, abgeschäumt und mit Wasser verdünnt, bis daſs sie bloſs einen schwachen Geschmack von Kupfer hat, und bei weiterer Verdünnung auch keinen weiſsen Niederschlag mehr absetzt. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, und das Kochgefäſs wird von dem sich während der Verdünnung gebildeten pulverförmigen Niederschlage rein gemacht. Die Flüssigkeit wird wiederum, aber sehr schnell gekocht, damit sie sich

nen vom Kupfer drei Oxydationsstufen: das Oxydul, das Oxyd und das Superoxyd.

a) Das Oxydul wird erhalten, wenn 5 Th. Kupferoxyd mit 4 Th. Spritzkupfer oder feinen Kupferfeilspähnen gemischt und in einem bedeckten Tiegel geglüht werden, oder noch besser, wenn dünne Kupferbleche schichtweise mit feingeriebenem Kupferoxyd in dünne

nicht concentrirt; denn das weiſse Pulver würde dann anfangen sich wieder zu bilden. Sobald sie in vollem Kochen ist, wird sie über das zum Bronziren bestimmte Stück, welches vorher fein polirt ist, gegossen. Dieses hat man in ein anderes Kochgefäſs gestellt, welches sogleich aufs Feuer gesetzt wird, damit die heiſse Flüssigkeit augenblicklich zu sieden anfängt. Will man Medaillen bronziren, so werden diese gegen einen Rost von Kupfer oder Holz, welcher am Boden des Gefäſses mit eingesetzt worden, auf die Kante gestellt. Die Medaillen dürfen einander nicht berühren, denn die Bronzirung wird dann leicht uneben. Es versteht sich von selbst, daſs sie von der Flüssigkeit ganz bedeckt werden müssen. Die Operation darf höchstens 5 Minuten fortfahren, wonach die Stücke nachgesehen werden müssen. Anfangs läuft das Kupfer mit schwarzer oder mit einer sehr dunkelblauen Farbe an, die nachher ins Braunrothe und endlich ins Dunkelrothe übergeht; aber in diesem Fall ist das Oxydhäutchen gewöhnlich dick und besteht aus kleinen Schuppen, wodurch die bronzirte Oberfläche ihren Glanz verliert und uneben wird. Sobald sie die rechte braune Farbe erhalten hat, wird das Gefäſs vom Feuer genommen und die Auflösung abgegossen, wonach das bronzirte Stück mehrere Male nach einander mit viel Wasser abgespült und aufs sorgfältigste abgetrocknet wird; denn wenn die geringste Spur der Kupferauflösung zurückbleibt, so bildet sich Kupfergrün, wenn man die Oberfläche mit der Luft in Berührung kommen läſst. Wenn man eine groſse Menge Medaillen hat, die eine gleiche Farbe erhalten sollen, müssen auch diese auf einmal aus der Auflösung herausgenommen werden, denn sonst werden die am längsten zurückgebliebenen dunkler. Da man nicht alle geschwind genug abtrocknen kann, wird die ganze Menge gegen die Einwirkung der Luft unter Wasser aufbewahrt und man nimmt eine nach der anderen heraus. Ueberhaupt kann man beinahe niemals die Kupferauflösung zu schwach machen, man hat davon keinen Nachtheil. Das Bronziren geht nur etwas langsamer, aber um so viel sicherer. Ist im Gegentheil die Auflösung zu stark, so überkleidet sich das polirte

Lagen gelegt und in bedecktem Tiegel stark geglüht werden. Das Oxyd verwandelt sich in Oxydul, und das überschüssige Kupfer mischt sich nicht damit, sondern kann leicht weggenommen werden. Es hat eine kupferrothe Farbe und wird von der Luft nicht verändert. Es kommt in der Natur vor, und nicht selten in octaëdrischen, rothen, durchsichtigen Krystallen. Dieses Oxydul hat, so wie die Oxydule des Goldes, des Platins und des Rhodiums gemischte Eigenschaften von Suboxyd und Oxydul. Mit verdünnten Säuren übergossen, wird es in Oxyd und in metallisches Kupfer zersetzt; und Salpetersäure löst es mit Entwickelung von nitrösem Gase auf, wobei es in Oxyd verwandelt wird. Concentrirte Salzsäure löst es unverändert, mit brauner Farbe, zur undurchsichtigen Flüssigkeit auf. Aus seiner Verbindung mit Salzsäure wird es durch die kaustischen Alkalien mit hochgelber Farbe niedergeschlagen, und in diesem Zustande ist es ein Oxydulhydrat, welches an der Luft sich bald zum Oxyde verändert, und welches nicht ohne besondere Sorgfalt völlig ausgewaschen und getrocknet werden kann, ohne oxydirt zu werden. Es wird auch zum Theil gebildet, wenn kaustisches Ammoniak mit metallischem Kupfer digerirt wird. Diese Auflösung erhält sich in verschlossenen Gefäſsen unverändert, aber an der Luft wird sie oxydirt und nimmt eine blaue Farbe an. Dieses geschieht mit einer solchen Geschwindigkeit, daſs, wenn man in einem etwas feinen Strahl die Flüssigkeit, ein Paar Fuſs hoch, in ein offenes Gefäſs hineingieſst, die ausgegossene Flüssigkeit blau wird, ehe sie in das Gefäſs

Kupfer mit einer dicken Lage des weiſsen Niederschlages, welcher in der Luft eine grüne Farbe annimmt, und nun muſs das zum Bronziren bestimmte Stück umpolirt werden, denn man kann die grüne Lage nur durch Scheuern wegschaffen. Sobald die Bronze beim Abwischen mit einem Stück Leinewand fleckweise fortgeht, ist die Auflösung zu stark gewesen. Eine durch Einkochen concentrirte Auflösung kann wieder verdünnt werden. Hiebei wird gewöhnlich ein wenig Essig zugesetzt.

herunterkommt. Legt man in die blau gewordene Flüssigkeit ein Kupferblech hinein und verstopft das Gefäſs, so verliert die Flüssigkeit nach einiger Zeit ihre Farbe wieder dadurch, daſs das Oxyd des Kupfers zum Oxydul wieder hergestellt wird; und dieses kann wechselsweise wiederholt werden, so lange das Ammoniak nicht gesättigt ist. Das Kupferoxydul kann mit Glasflüssen zu rubinrothem Glase zusammengeschmolzen werden, wobei es jedoch schwer ist, seine Oxydirung zu verhindern, welche dem Glase eine grüne Farbe giebt. In Glasflüssen erkennt man das Kupfer, wenn dessen Farbe auch gar nicht erkennbar ist, wenn man auf den vor dem Löthrohr geschmolzenen Fluſs ein wenig Zinn legt, welches in einem Augenblicke das Kupferoxyd zum Oxydul reducirt, wovon die Perle beim Erkalten roth wird. War der Kupfergehalt gering, so wird sie durchsichtig; aber von einem gröſseren Gehalte wird sie undurchsichtig. Die Einmischung fremder Metalle macht die Farbe öfters dunkel, beinahe schwarz. Das Oxydul besteht aus 88,78 Th. Kupfer und 11,22 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Kupfer nehmen 12,636 Th. Sauerstoff auf.

b) Das Oxyd erhält man, sowohl wenn Kupfer beim freien Zutritt von Sauerstoff verbrannt, als wenn salpetersaures oder kohlensaures Kupferoxyd durch Glühen zersetzt wird. Im ersten Fall ist es bedeutend dichter und schwerer als im letzteren. Es ist kohlenschwarz und behält seine Schwärze im feinsten Pulver. Bei einer sehr hohen Temperatur schmilzt es und wird im Bruch krystallinisch. Bei der Weiſsglühhitze erweicht es und sintert zusammen. Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt es leicht im Oxydationsfeuer, aber es wird in der Reductionsflamme mit einer kleinen Verpuffung reducirt und giebt ein Kupferkorn. Es macht die Base der gewöhnlichen Kupfersalze aus. Wird eine Auflösung von Kupfer durch Eintröpfeln in eine kalte Lauge von kaustischem Kali gefällt, so entsteht ein blauer, voluminöser Niederschlag, welcher das Hydrat des Oxyds ist, und welcher sich zwar in der Luft erhält, aber bei der Wärme

des kochenden Wassers zersetzt wird, auch wenn er sich im Wasser befindet, und schwarzes Oxyd giebt. Man bedient sich des Kupferhydrats, wegen seiner schönen blauen Farbe, als Malerfarbe; aber da es im Trocknen leicht schwarz wird, ist es schwer zu bereiten. Palmstedt hat gefunden, daſs die Bereitung dieses Hydrats am besten gelingt, wenn kohlensaures Kupferoyd, welches vorher mit kochendheiſsem Wasser behandelt worden ist, mit kaustischem Kali übergossen wird. Ein Zusatz von Leim oder Eiweiſs macht, daſs es sich im Trocknen sicherer erhält. Die alkalische Flüssigkeit löst dann eine Portion mit Leim verbundenes Kupferoxyd auf, und die Auflösung erhält eine schöne violette Farbe. Das Kupferoxyd wird leicht und mit Wärmeentwickelung von den Säuren aufgelöst, aber kaustisches Kali oder Natron lösen es nicht auf dem nassen Wege auf; werden dagegen sowohl diese Alkalien, als die alkalischen Erden, damit bis zum Glühen erhitzt, so verbinden sie sich und die Verbindung ist grün oder blau. Das Kupferoxyd treibt auf diese Weise die Kohlensäure in der Glühhitze aus. Diese Verbindungen werden vom Wasser zersetzt, welches das Alkali ohne allen Kupfergehalt auszieht und das Kupferoxyd zurückläſst. Kaustisches Ammoniak löst die Salze des Kupferoxyds mit einer schönen dunkelblauen Farbe auf. Wenn man in einem Gefäſse, welches sogleich verschlossen wird, reines Kupferoxyd mit kaustischem Ammoniak übergieſst, so wird wenig oder nichts vom Oxyd aufgelöst und das Alkali wird kaum gefärbt; aber setzt man nur einen einzigen Tropfen eines Ammoniaksalzes, z. B. von kohlensaurem Ammoniak, zu und schüttelt das Gemenge, so nimmt die Flüssigkeit augenblicklich eine tiefe blaue Farbe an, die bis zur Undurchsichtigkeit übergeht. Dieses scheint zu beweisen, daſs dasjenige, was man gemeiniglich als eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak angesehen hat, hauptsächlich Auflösungen von basischen Doppelsalzen in Ammoniak gewesen sind. Wenn man einer solchen Auflösung kaustisches Kali in ziemlicher Menge zusetzt, so

schlägt sich Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe daraus nieder, und die Flüssigkeit wird farbenlos, wenn das Kali in hinreichender Menge zugegen war. Das Niederschlagen geschieht nicht immer sogleich, sondern erst nach einer Weile. Die rückständige klare Flüssigkeit enthält so wenig Kupfer, daſs es von Schwefelwasserstoffgas nicht niedergeschlagen wird, aber sie nimmt einen Stich ins Gelbbraune davon an. Diese Wirkung von kaustischem Kali scheint zum Theil davon herzurühren, daſs sich das Kali mit der in der ammoniakalischen Auflösung befindlichen Säure verbindet, wodurch das Ammoniak sein Vermögen, das Oxyd aufgelöst zu halten, verliert. Es hängt jedoch nicht nur davon ab, weil dann eine geringe Quantität Kali hinreichend wäre, den Niederschlag zu bewirken, wogegen jetzt um so mehr Kali nöthig ist, als Ammoniak in der Flüssigkeit enthalten ist. Das Kupferoxyd wird im Schmelzen von Glasflüssen aufgelöst und giebt ein grünes Glas, welches unter gewissen Umständen blau erhalten wird. Die blaue Farbe, welche man an Gemälden aus den Zeiten der Römer gefunden hat, ist ein blaues Glas in grobem Pulver gewesen, dessen Farbestoff Kupferoxyd ist. Kupferoxyd wird von den Oelen mit grüner Farbe zu dem Grade aufgelöst, daſs Oel, in kupfernen Gefäſsen aufbewahrt, sich davon grün färbt. Dieses Oxyd besteht aus 79,825 Th. Metall und 20,175 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Kupfer nehmen 25,272 Th. Sauerstoff auf, welches doppelt so viel als im Oxydul ist.

c) Das Superoxyd ist von Thénard neulich entdeckt worden. Man erhält es, wenn Kupferoxydhydrat, welches nicht angefangen hat schwarz zu werden, bei 0° Temperatur mit einer Auflösung von Wasserstoff-Superoxyd in Wasser, welches nicht mehr als höchstens 8 Mal das Volumen der Flüssigkeit Sauerstoffgas enthalten darf, aber wohl mehr verdünnt sein kann, übergossen wird. Man mischt es sorgfältig, wobei die Farbe des Hydrats erst eine grünliche und endlich, wenn das Superoxyd fertig ist, eine dunkel-gelbbraune Farbe an-

nimmt. Man muſs überschüssiges Wasserstoff-Superoxyd anwenden, aber wenn das Kupfer überoxydirt ist, fängt Sauerstoffgas an sich zu entwickeln, welches durch Verdünnung mit Wasser sogleich gehemmt werden muſs, weil sonst auch das Kupferoxyd am Ende zersetzt wird. Dieses wird mit Wasser abgespült, zwischen Papier gepreſst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. In nassem Zustande wird es, mit Entwickelung von Sauerstoffgas, bald von selbst zersetzt, und dieses geht noch geschwinder durch Zusatz von kaustischem Alkali vor sich. Man kann es in trockener Form verwahren, aber es wird doch bei einer Temperatur zersetzt, die den Siedpunkt des Wassers nicht erreicht. Auf glühende Kohlen geworfen, verpufft es und das Kupfer wird reducirt. Im Wasser ist es ganz unauflöslich und verändert nicht die Farbe des Lackmus. Durch Säuren wird es zersetzt und es bilden sich dabei Kupferoxydsalze und Wasserstoff-Superoxyd. Es scheint hieraus zu folgen, daſs dieses Superoxyd chemisch gebundenes Wasser enthält, wenigstens vor dem Trocknen. Thénard fand, daſs es das Kupfer mit doppelt so viel Sauerstoff als im Oxyd verbunden enthält; die Quantitäten des Sauerstoffs in den drei bekannten Oxydationsstufen des Kupfers verhalten sich also, wie 1, 2 und 4. 100 Th. Kupfer nehmen folglich darin 50,544 Th. Sauerstoff auf.

Mit Schwefel verbindet sich Kupfer in mehreren Verhältnissen. Im Minimum wird es erhalten, wenn Schwefel und Kupfer zusammengeschmolzen werden. Das Schwefelkupfer bildet eine schwarzgraue, etwas metallische Masse, die leichtflüssiger als Kupfer ist. Es wird auch gebildet, wenn man Schwefel und Kupferoxyd zusammenschmilzt. Es besteht aus 79,73 Th. Kupfer und 20,27 Th. Schwefel, oder 100 Th. Kupfer nehmen 25,43 Th. Schwefel auf. Ich habe schon angeführt, daſs diese Verbindung theils rein, als sogenanntes graues Kupfererz, und theils mit geschwefeltem Eisen, in der Natur vorkommt. Man nennt diese Verbindung Kupferkies, und sie enthält beide Schwefelmetalle

in mehreren bestimmten Verhältnissen. Die dunkelgelben (bunt Kupfererz) enthalten das meiste Kupfer. Schwefelkupfer kommt auch, mit Schwefelantimon, Schwefelsilber und Schwefelwismuth chemisch verbunden, in der Natur vor, wobei der Schwefel mehrentheils zwischen dem Kupfer und dem anderen Metall gleich getheilt ist.

Eine mit dem Kupferoxyd proportionale Verbindung von Schwefel mit Kupfer erhält man, wenn Kupferoxydsalze mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden. Der Niederschlag sieht zuerst bräunlich aus, nachher wird er aber schwarz. Nach dem Trocknen bekömmt er ein grünliches Ansehn und röthet ein befeuchtetes Lackmuspapier, worauf er gelegt wird; er hat jedoch keinen sauren Geschmack. Diese Eigenschaft, beim Trocknen sauer zu werden, ist also hier nicht so ausgezeichnet wie beim Schwefelplatin. Erhitzt giebt er ein wenig Feuchtigkeit, schwefelichte Säure, Schwefel, und giebt Schwefelkupfer in Minimum. Vom kaustischen Alkali wird es nicht aufgelöst, auch nicht vom Schwefelkalium oder Hepar auf dem nassen Wege, nicht einmal vom Hydrothion-Ammoniak. Das Kupfer nimmt darin doppelt so viel Schwefel als im vorhergehenden auf.

Wenn Schwefelkalium (Hepar) mit einem Kupfersalze gemischt wird, so entsteht ein leberbrauner Niederschlag, welcher mit kochheiſsem Wasser gewaschen werden kann, ohne verändert zu werden, und welcher im Trocknen schwarz wird. Noch im nassen Zustande ist diese Verbindung mit einer gelbbraunen Farbe in kohlensauren Alkalien auflöslich. Die Zusammensetzung hängt vom Schwefelgehalt im angewandten Schwefelkalium ab, und das Kupfer kann darin mit 4 bis 10 Mal so viel Schwefel als im Schwefelkupfer in Minimum verbunden sein, ohne daſs dieses auf die äuſseren Eigenschaften der Verbindung eine merkbare Wirkung hat.

Mit Phosphor verbindet sich das Kupfer leicht. Die Verbindung ist hellgrau, metallglänzend, hart, spröde und leichtflüssiger als Kupfer. Durch Röstung wird es

leicht zersetzt. Streut man Phosphor auf glühende Kupferspähne, so schmilzt das Gemenge bald zur spröden, hellgrauen Masse, die ein Fünftel ihres Gewichts Phosphor enthält, und wenn diese Masse nachher unter einer Decke von geschmolzenem Glase einer fortwährenden Hitze ausgesetzt wird, so entweichen fünf Sechstel des aufgenommenen Phosphors und man erhält eine Verbindung, die nicht mehr von der Hitze allein zerstört wird. Sie enthält 7,7 p. C. Phosphor. Die erstere dieser Verbindungen entspricht in der Zusammensetzung dem phosphorsauren Kupferoxydul oder dem basisch phosphorsauren Kupferoxyd. In der letzteren ist der Phosphor mit 6 Mal so viel Kupfer als in der vorigen verbunden.

Man erhält auch ein Phosphorkupfer, wenn Kupfersalze mit Phosphorwasserstoffgas niedergeschlagen werden, aber seine Zusammensetzung ist noch nicht bekannt. Durch einen geringen Zusatz von Phosphor wird das Kupfer so hart, daſs es zu schneidenden Instrumenten geschliffen werden kann und behält dabei seine ursprüngliche Farbe. Ich habe ein von Phosphorkupfer bereitetes Federmesser gesehen, welches die Herren v. Helwig und Hjelm hatten verfertigen lassen.

Auch Kohlenstoff verbindet sich mit Kupfer. Ein geringer Kohlengehalt macht es spröde und theilt ihm Eigenschaften mit, wodurch es zur Verarbeitung unbrauchbar wird; doch wird er durch Umschmelzen leicht weggebrannt. Man kennt keine Verbindung des Kupfers mit dem Wasserstoff.

Verschiedene Legirungen des Kupfers mit anderen Metallen sind in der Oekonomie und den Künsten von der äuſsersten Wichtigkeit. Seine Verbindungen mit den Radikalen der Erden und der Alkalien sind noch unbekannt, aber man weiſs, daſs es mit Kohle und Kieselerde zusammengeschmolzen Silicium aufnimmt.

Kupfer und Selenium verbinden sich mit derselben Feuererscheinung, die bei der Verbindung des Kupfers mit dem Schwefel statt findet. Die Verbindung ist schon lange vor dem Glühen flüssig. Sie ist dunkel-stahlgrau

von Farbe, hat einen dichten Bruch und gleicht, dem Ansehen nach, dem Schwefelkupfer. Geröstet wird es schwer zersetzt, giebt anfangs viel Selenium, aber wird darauf langsam verändert, und giebt noch nach einem langwierigen Feuer eine ungeschmeidige, im Bruch dunkelgraue Metallmasse. Das Selenkupfer kommt in der Natur vor, und ist bei der Kupfergrube zu Skrickerum in Småland gefunden worden. Wenn ein Kupfersalz mit Seleniumwasserstoffgas niedergeschlagen wird, so erhält man eine Verbindung, die doppelt so viel Selenium als die vorhergehende enthält. Sie ist schwarz, wird im Trocknen grau und hat einen grauen, metallglänzenden Strich. Destillirt giebt es die Hälfte seines Seleniums ab, und es bleibt die erstgenannte Verbindung zurück.

Das Kupfer verbindet sich mit dem Arsenik, aber es behält diesen nicht, sondern der gröſsere Theil des Arseniks verdampft wieder. Man erhält diese Verbindung, wenn metallisches Arsenik auf glühendes Kupfer geworfen wird, oder wenn ein Gemenge von arsenichter Säure, Kohlenpulver und Kupferspähne, unter einem Fluſs von Glas erhitzt werden. Die Verbindung ist weiſs, spröde und läuft in der Luft an. Durch langes Brennen in offenem Feuer, entweicht das Meiste vom Arsenik, das Kupfer wird geschmeidiger, doch hat der letzte Rückstand noch einen Stich ins Gelbe. Gleiche Theile Kupfer und Silber geben eine gelbe, messingähnliche Metallmischung, die von 2 p. C. Arsenik eine silberweiſse Farbe erhält, ohne ihre Geschmeidigkeit zu verlieren. Von 5 pro Cent Arsenik wird sie spröde. Mit Wolfram verbindet sich das Kupfer zur dunkelbraunen, porösen Masse, die etwas geschmeidig ist. Mit Titan hat man keine Verbindung hervorbringen können. Mit Tellur und Antimon schmilzt es leicht zusammen und giebt eine blaſsrothe Verbindung, wenn die Quantität des letzteren geringe war. Gleiche Theile Antimon und Kupfer geben eine spröde Metallmasse von einer violetten Farbe. Die Verbindungen des Goldes, des Platins und des Silbers mit dem Kupfer, habe ich schon bei diesen Me-

Metallen in Erwähnung gebracht. Mit dem Quecksilber verbindet sich das Kupfer sehr schwer. Um ein Kupferamalgama zu erhalten, schlägt man Kupfer aus seiner Auflösung durch Zink nieder, wäscht den Niederschlag sorgfältig aus, übergieſst ihn mit einigen Tropfen salpetersauren Quecksilberoxydul, wovon das Kupfer amalgamirt wird; man reibt es darauf mit 3 Mal seines Gewichts Quecksilber, und erhitzt endlich das Gemenge in einem Tiegel. Das Amalgam ist hellroth von Farbe. Von den Verbindungen des Kupfers mit Zink und Zinn zu Messing und Bronze werde ich bei diesen Metallen sprechen. Ich werde jedoch hier den Ueberzug von Zinn, Verzinnung, den man den kupfernen Gefäſsen giebt, mit einigen Worten berühren. Die inwendige Seite des Kupfers wird ganz gereinigt und mit feinem Sande geschäuert, so daſs die Oberfläche völlig metallisch wird. Darauf wird die Oberfläche entweder mit einer concentrirten Auflösung von Salmiak bestrichen, oder sie wird mit Harz überpudert, oder man macht beides, wonach das kupferne Gefäſs über dem Feuer erhitzt wird, so daſs es auf allen Punkten die Hitze von schmelzendem Zinn, oder etwas darüber, annimmt. Der Salmiak dient zur Auflösung des Kupferoxyduls, welches sich dabei bildet, und das Harz wird zugesetzt, um es zu reduciren. Nun gieſst man geschmolzenes Zinn ein, welches mit einem groben Wischlappen auf der Oberfläche des Kupfers umhergerieben wird, bis daſs sich diese mit einem Häutchen von Zinn überall bedeckt hat, wonach das überflüssige Zinn abgestrichen und ausgegossen wird. Diese Operation ist so einfach, und es ist von so groſser Wichtigkeit, daſs sie von Zeit zu Zeit auf Kochgefäſsen von Kupfer gemacht werden kann, daſs man in späteren Zeiten angefangen hat, sie bloſs von Dienstboten verrichten zu lassen.

Kupfersalze.

Die beiden Oxyde des Kupfers geben Salze, aber die Oxydulsalze, welche Proust zuerst entdeckte, sind noch beinahe unbekannt. Wenn Kupfer in concentrirter Schwe-

felsäure aufgelöst wird, bleibt ein schwarzes Pulver unaufgelöst zurück, welches, mit Wasser gewaschen und schnell getrocknet, mit Entwickelung von nitrösem Gas von Salpetersäure aufgelöst wird und schwefelsaures Kupferoxydul zu sein scheint. Uebergieſst man Kupferoxyd mit schweflichter Säure, so entsteht schwefelsaures Kupferoxyd, welches in der Flüssigkeit aufgelöst wird, und schweflichtsaures Kupferoxydul, welches als ein rothes, krystallinisches Pulver unaufgelöst zurückbleibt. Man erhält es auch, wenn schweflichtsaures Kali oder Natron in der Siedhitze mit schwefelsaurem Kupferoxyd niedergeschlagen wird. Durch langes Kochen in Wasser kann die Säure völlig ausgezogen werden. Das unterschweflichtsaure Kupferoxydul wird erhalten, wenn, nach Herschel, ein auflösliches unterschweflichtsaures Salz mit kohlensaurem Kupferoxyd digerirt wird. Das Salz ist in Wasser auflöslich, farbenlos, von einem süſsen Geschmack, dessen Nachgeschmack dem des Lackritzensaftes gleicht, wird nicht von Ammoniak niedergeschlagen und nimmt davon keine Farbe an, wenn die Luft nicht zugelassen wird, wodurch es schnell ins Blaue übergeht. Salzsaures Kupferoxydul erhält man, wenn salzsaures Kupferoxyd, mit etwas Salzsäure gemischt, in einem wohl bedeckten Gefäſse mit Kupfer digerirt wird, wobei das Oxydulsalz allmählig in weiſsen, körnigen Krystallen anschieſst. Man erhält es auch, wenn salzsaures Kupferoxyd in einer Retorte erhitzt wird, wobei sich erst Wasser, und dann Salzsäure-Superoxydul oder Chlor entwickelt. Es bleibt endlich eine dunkle Masse zurück, die zur braunen Flüssigkeit schmilzt und dann wasserfreies salzsaures Kupferoxydul oder Chlorkupfer in Minimum ist. Man erhält es ebenfalls, wenn 2 Theile salzsaures Quecksilberoxyd mit 1 Theil Kupferfeilspähne gemischt und in einem Destillationsgefäſse erhitzt werden, wobei Quecksilber mit einer kleinen Quantität des überschüssigen Salzes entweicht, und eine geschmolzene Masse in der Retorte zurückbleibt, die nicht flüchtig ist, nach dem Erkalten durchsichtig wird und eine bernsteingelbe Farbe annimmt. Boyle, der diese zuerst entdeckte, gab ihr den Namen *Resina Cupri*. Es soll

auch erhalten werden, wenn in Alkohol aufgelöstes salzsaures Kupferoxyd dem Sonnenlichte ausgesetzt, oder wenn das Oxydsalz mit einer Auflösung von salzsaurem Zinnoxydul gemischt wird. Sie wird mit brauner Farbe in concentrirter Salzsäure aufgelöst und Wasser schlägt sie als eine weiſse, schwere Masse daraus nieder. Die braune Farbe, welche die Flüssigkeit erhält, wenn das Oxydulsalz in Salzsäure aufgelöst wird, gehört nicht diesem Salze, sondern sie entsteht, nach Colin, von einer Portion Oxydsalz, welches durch die concentrirte Salzsäure seines Krystallwassers beraubt wird. Setzt man die Digestion mit metallischem Kupfer in geschlossenen Gefäſsen fort, so erhält man eine klare, farbenlose Flüssigkeit. Das mit Wasser niedergeschlagene Salz kann nur in luftleerem Raume getrocknet werden, ohne Sauerstoff aufzunehmen. In der atmosphärischen Luft wird es oxydirt und in ein Gemenge von neutralem und basischem salzsauren Kupferoxyd verwandelt, wobei es eine grüne Farbe annimmt. Von kaustischem Ammoniak wird es zur farbenlosen Flüssigkeit aufgelöst, die in der Luft eine blaue Farbe annimmt. Uebergieſst man das Salz mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so wird das Kupfer zum Metall reducirt. — Es ist wahrscheinlich, daſs man die Oxydulsalze des Kupfers am besten erhält, wenn man das salzsaure Salz einer doppelten Zersetzung mit neutralen Silbersalzen unterwirft. Wenn man versucht, sie durch Oxydul direct zusammen zu setzen, so erhält man Oxydsalze und metallisches Kupfer. Kohlensaures Kupferoxydul wird, nach Colin, erhalten, wenn eine Auflösung von saurem salzsauren Kupferoxydul in eine Auflösung von kohlensaurem Natron eingetröpfelt wird. Man erhält einen gelben Niederschlag, den man im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet. In der Luft oxydirt es sich allmählig zu basischem, kohlensaurem Kupferoxyd, aber in geschlossenen Gefäſsen kann es aufbewahrt werden. Selensaures Kupferoxydul ist weiſs; man erhält es, wenn das Hydrat des Oxyduls mit Selensäure übergossen wird. Es ist unauflöslich. Essig-

saures Kupferoxydul erhält man bei der Destillation von essigsaurem Kupferoxyd, wobei es sich als eine weiſse, voluminöse, schneeähnliche Masse sublimirt. An der Luft wird es schnell zersetzt und nimmt eine grüne Farbe an. Es ist auch dem Grünspahn oder dem im Handel vorkommenden basischen essigsauren Kupferoxyd zuweilen mechanisch beigemischt und ist die Ursache des rothen Ueberbleibsels von Kupferoxydul, welches nicht selten gebildet wird, wenn man Grünspahn in Essigsäure auflöst, weil dieses Salz bei der Digestion seine Säure dem im basischen Salze befindlichen Kupferoxyd abgiebt, aus der Ursache, daſs das Oxyd eine stärkere Base ist als das Oxydul. Blausaures Kupferoxydul ist, nach Proust, ein weiſses, unauflösliches Pulver.

Die Oxydsalze zeichnen sich durch eine blaue oder grüne Farbe aus, haben einen herben, metallischen, unangenehmen Geschmack, geben mit überschüssig zugesetztem kaustischen Ammoniak schöne, dunkelblaue Auflösungen, und werden von der Blutlauge mit rothbrauner, und von Schwefelwasserstoffgas oder Hydrothionalkali mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Das Kupfer wird durch Eisen und Zink metallisch geschieden.

Schwefelsaures Kupferoxyd erhält man, wenn Kupfer durch Kochen in Schwefelsäure aufgelöst wird, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt ist. Die Säure wird zersetzt und es entwickelt sich schweflichtsaures Gas. Das Salz schieſst, nachdem es in Wasser aufgelöst und abgedampft worden ist, in saphirblauen Krystallen an. Diese Krystalle verändern sich wenig in der Luft und lösen sich in 4 Th. kalten und $\frac{1}{2}$ Th. kochenden Wasser auf. Dieses Salz enthält 36 pC. Wasser, dessen Sauerstoff 5 Mal so groſs als der in der Basis ist. An einem lauwarmen Orte fatiscirt es und verliert $\frac{2}{5}$ von diesem Wasser, während es unklar und hellblau wird. Bei $+ 40°$ und darüber verliert es allmählig seinen ganzen Wassergehalt, wird weiſs und zerfällt bei der geringsten Berührung. In stärkerer Hitze schmilzt es zuerst, und verwandelt sich darauf zur weiſsen Salzmasse. Im Feuer kann die Schwe-

felsäure ausgejagt werden, wenn die Hitze lange fortgesetzt wird. Man kennt kein saures Salz von Schwefelsäure und Kupferoxyd, obgleich mehrere Chemiker das neutrale für ein solches ansehen. Man erhält im Handel eine Art von schwefelsaurem Kupferoxyd unter dem Namen blauer Vitriol, cyprischer Vitriol u. s. w., welches oft durch Zink und immer durch Eisen verunreinigt ist. Es wird fabrikmäſsig auf die Art bereitet, daſs altes Kupfer in einem Reverberofen bis zum Glühen erhitzt wird. Sobald alles durchglüht ist, wird der Schieber zugeschoben und alle Luftzüge geschlossen, worauf Schwefel, und zwar ein Viertel vom Gewicht des Kupfers, zugesetzt wird. Sobald das Kupfer sich mit dem Schwefel verbunden hat, werden die Züge wieder geöffnet und die Masse bis zum Glühen erhitzt, wonach der Ofen unvollständig geschlossen wird und die Masse, bis sie mit dem Ofen erkaltet ist, liegen bleibt. Hierbei oxydiren sich der Schwefel und das Kupfer gemeinschaftlich bei einer Temperatur, welche die Schwefelsäure nicht austreibt. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt. Das Unaufgelöste wird aufs Neue mit Schwefel behandelt und wie vorher geröstet, wonach es mit demselben Wasser ausgelaugt wird; und man fährt hiermit fort, bis die Flüssigkeit concentrirt genug ist, wonach man sie in bleiernen Gefäſsen zur Krystallisation abdampft. Ein eisenhaltiger Vitriol kann durch gelindes Brennen in einem Calcinirofen, wobei er mit einem kupfernen Haken umgerührt wird, verbessert werden. Das Eisen wird dann zum Oxyd oxydirt und verliert seine Säure, worauf das gebrannte Vitriolpulver in Wasser aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Das Eisenoxyd bleibt dann meistens unaufgelöst zurück. Wenn dieses Salz sehr eisenhaltig ist, scheidet man das Kupfer durch Einlegen von Eisen davon ab. So macht man es z. B. mit dem kupferhaltigen Grubenwasser in Fahlun, welches über altes Eisenschrot geleitet wird, bis der Kupfergehalt ausgefällt ist, welcher sich am Eisen absetzt und Cementkupfer genannt wird. Basisches schwefelsaures Kupferoxyd erhält man, wenn

schwefelsaures Kupfer mit kaustischem Kali unvollkommen niedergeschlagen wird. Das basische Salz ist ein unauflösliches, hellgrünes, voluminöses Pulver, welches in der Wärme zusammenbackt und eine dunklere grüne Farbe annimmt. Das trockene Salz verliert nach und nach sein chemisch gebundenes Wasser und wird schwarz. Die Säure, die Base und das Wasser enthalten darin gleich viel Sauerstoff. Schweflichtsaures Kupferoxyd, so wie auch das unterschweflichtsaure Kupferoxyd, existiren nicht. Salpetersaures Kupferoxyd giebt eine schöne blaue Auflösung, die abgedampft krystallisirt. Die Krystalle ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, und werden in Alkohol leicht aufgelöst. Das Salz verpufft sowohl auf glühenden Kohlen, als wenn es mit ein wenig Phosphor gemischt wird und man mit einem Hammer darauf schlägt. Wird es in ein wenig Stanniol eingewickelt, welches hart zugedrückt und an einen lauwarmen Ort gelegt wird, so oxydirt sich das Zinn davon mit solcher Heftigkeit, dafs die Masse nicht selten an gewissen Punkten zu glühen anfängt. Wird ein Papier in eine Auflösung dieses Salzes in Alkohol eingetaucht und vor dem Feuer gehalten, so entzündet es sich bei einer sehr niedrigen Temperatur, die das Zinn nicht würde schmelzen können. Wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Ammoniak abdampft, so zersetzen sie einander, bei einem gewissen Grade der Concentration, mit einer heftigen Verpuffung, die gefährlich werden kann, und wofür man sich bei analytischen Operationen hüten mufs. Basisches salpetersaures Kupferoxyd wird erhalten, theils wenn die Salpetersäure durch eine sehr mäfsige Hitze aus dem neutralen Salze verjagt wird, theils wenn man dieses mit einem kaustischen Alkali mischt, welches nicht im Ueberschufs zugesetzt werden darf. Es ist unauflöslich und hellgrün von Farbe. Dieses Salz erhält man ebenfalls, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd mit metallischem Kupfer kocht. Das salpetrichtsaure Kupferoxyd ist noch wenig untersucht. Man erhält es, wenn salpetrichtsaures Bleioxyd mit schwe-

felsaurem Kupferoxyd zersetzt wird. Seine Auflösung ist grün, und es wird in der Luft zerlegt, besonders wenn man es erwärmt, und giebt ein salpetersaures Salz. Salzsaures Kupferoxyd wird erhalten, wenn Kupferoxyd in Salzsäure aufgelöst wird. Es giebt eine grüne Auflösung, welche nach dem Abdampfen in kleinen, grünen Nadeln anschiefst, die sich in Alkohol leicht auflösen lassen. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, schmelzen sie, verlieren ihr Krystallwasser und geben eine gelbbraune, pulverförmige Masse, die in der Luft ihre Farbe und ihr Wasser wiederaufnimmt. Bei einer noch höheren Temperatur wird das Salz zersetzt, es entweicht Salzsäure-Superoxydul oder Chlor, und es bleibt das vorerwähnte Oxydulsalz zurück. Wird das wasserfreie Salz dem Ammoniakgas ausgesetzt, so wird dieses, nach Faraday, sehr schnell davon absorbirt und das Salz schwillt zur blauen, pulverförmigen Masse auf, die in Wasser auflöslich ist. Erhitzt schmilzt es und giebt das Ammoniak wieder ab. Eine verdünnte Auflösung dieses Salzes kann als eine sympathetische Tinte angewandt werden. Die trokkene, unsichtbare Schrift nimmt beim Erwärmen eine gelbe Farbe an; aber die Farbe verschwindet darauf nicht gänzlich, weil beim Erhitzen eine kleine Portion Säure verjagt wird, und ein basisches Salz sich bildet. Man erhält auch diese sympathetische Tinte, wenn gleiche Theile Kupfervitriol und Salmiak in Wasser aufgelöst werden. Eine Auflösung dieses Salzes in Alkohol, worin man ein wenig Baumwolle gelegt und nachher angezündet hat, brennt mit einer schönen, grünen Flamme. Basisches salzsaures Kupferoxyd wird auf gleiche Weise, wie das basische schwefelsaure Salz, erhalten. Es bildet ein grünes, schleimiges Pulver, welches getrocknet und gelinde erhitzt sein Krystallwasser verliert und eine leberbraune Farbe annimmt. Die Säure nimmt darin 4 Mal so viel Basis, als im neutralen Salze, auf. Man hat es in Chili fossil gefunden. Es dient zur Malerfarbe und wird dann auf die Art bereitet, dafs zerschnittene Kupferbleche von Zeit zu Zeit entweder mit Salzsäure oder mit

einer Auflösung von Salmiak benetzt werden, wobei das Kupfer durch die Einwirkung der Flüssigkeit oxydirt wird. Wenn es sich mit einer hinreichenden Quantität Farbestoff bedeckt hat, wird dieser abgespült und getrocknet. Man pflegt es Braunschweiger Grün zu nennen, und es eignet sich vorzüglich zum Oelmalen für solche Sachen, die der Luft und dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. Oxydirt salzsaures Kupferoxyd soll man, nach Chenevix, erhalten, wenn Salzsäure-Superoxydul oder Chlor durch eine Mischung von Kupferoxyd-Hydrat mit Wasser geleitet wird. Es ist mit grüner Farbe in Wasser auflöslich. Die Auflösung krystallisirt nur langsam. Wird ein Papier darin getaucht und getrocknet, so entzündet es sich bei einer wenig erhöheten Temperatur und brennt mit einer grünen Flamme. Jodsaures Kupferoxyd ist ein unauflöslicher, schmutzig weiſser Niederschlag. Das basische Salz ist hellgrün und ebenfalls unauflöslich. Oxydirt jodsaures Kupferoxyd ist ein weiſser Niederschlag. Phosphorsaures Kupferoxyd wird durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem auflöslichen phosphorsauren Salze erhalten. Es ist ein grünes, unauflösliches Pulver, welches geglüht sein Krystallwasser verliert und braun wird. Nach Du Menil ist es ein basisches Salz. Es löst sich in einem Ueberschuſs von Phosphorsäure auf und das saure Salz trocknet zur grünen, gummiähnlichen Masse ein. In der Natur kommt basisches phosphorsaures Kupferoxyd als ein grünes Fossil vor, dessen Oberfläche mit der Zeit durch Verlust des Krystallwassers eine schwarze Farbe annimmt. Kohlensaures Kupferoxyd erhält man, indem Kupferoxyd mit einem kohlensauren Alkali niedergeschlagen wird. In der Kälte gefällt, giebt es ein voluminöses, bläuliches Pulver, welches sich in der Wärme sammelt, einen schwarzen Bodensatz giebt und grün wird. Das Salz scheint dabei eine Veränderung in der Zusammensetzung zu erleiden, wenigstens in Ansehung des Wassergehalts; denn das voluminöse Salz, mit kaltem Wasser gewaschen und mit Behutsamkeit getrocknet, giebt nach

dem Glühen einen geringeren Oxydgehalt, obgleich ein groſser Theil davon während des Waschens grün und schwer wird. Das auf diese Art erhaltene kohlensaure Kupferoxyd ist immer ein basisches Salz, worin die Säure und die Base eine gleiche Quantität Sauerstoff enthalten. Man bedient sich desselben als Malerfarbe unter dem Namen Mineralgrün; diese wird durch Waschen mit siedendheiſsem Wasser besonders schön. Wird sie im Gegentheil lange mit Wasser gekocht, so nimmt sie eine schwarze oder dunkelbraune Farbe an und verliert ihr Wasser, aber nicht ihre Kohlensäure. Es kommt in der Natur vor, und ist unter dem Namen Malachit bekannt; es bildet ein sehr hartes Mineral, welches zu Zierrathen und zum Schmuck verarbeitet wird. Auch die wasserfreie schwarze Verbindung ist in der Natur gefunden worden. Man hat neutrales kohlensaures Kupferoxyd nicht hervorbringen können, d. i. ein solches Salz, worin die Kohlensäure 2 Mal so viel Sauerstoff als die Base enthält; aber in der Natur kommt diese Verbindung vor, die den Namen Kupferlazur erhalten hat. Sie bildet Krystalle von einer schönen dunkelblauen Farbe und giebt ein schönes, himmelblaues Pulver, welches unter dem Namen Mineralblau (*Cendres bleus*) zu Malerfarben dient. Dieses Mineral besteht aus kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxyd-Hydrat zu einer Art von Doppelsalz verbunden, welches der Zusammensetzung nach mit *Magnesia alba* (1. Th. S. 722.) analog ist, und die Basis ist darin auf die Kohlensäure und das Wasser so vertheilt, daſs ersteres doppelt so viel Kupferoxyd als das Letztere aufnimmt. Man behauptet, daſs die Goldscheider in London, die durch Ausfällung des Silbers mit Kupfer viel salpetersaures Kupferoxyd erhalten, eine Methode, diese Verbindung nachzumachen, gefunden haben, aber sie halten die Bereitung desselben geheim. Pelletier der Aeltere suchte die Bereitungsart dieser Farbe auszuforschen, und giebt dazu folgende Vorschrift an: Man mischt neutrales salpetersaures Kupferoxyd mit Kalkmilch, die in kleinen Portionen zugesetzt wird, bis alles gehörig nie-

dergeschlagen ist. Der Niederschlag ist das basische Salz und ist grün. Man wäscht diesen gut aus, und wenn er halb trocken ist, mischt man ihn mit 8 bis 10 pC. Kalkhydrat, wobei er seine schöne blaue Farbe erhält. Man trocknet ihn darauf bei einer gelinden Wärme. Dieses Präparat ist jedoch nur Kupferoxyd-Hydrat mit Kalkhydrat gemischt, welches letztere mit der Zeit kohlensauer wird, und ist aufserdem als Farbestoff weit schlechter und blässer. Flufsspathsaures Kupferoxyd ist ein in Wasser schwer auflösliches Salz, welches durch einen Ueberschufs von Säure etwas leichter aufgelöst wird. Dampft man die Auflösung ab, so schiefst das neutrale Salz in kleinen, bläulichen Krystallen an. Flufsspathsaures Kali schlägt eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gar nicht oder nur wenig nieder, wenn sie nicht concentrirt ist. Boraxsaures Kupferoxyd, mit Borax niedergeschlagen, ist ein bleichgrünes, unauflösliches Pulver, welches im Waschen zum Theil zersetzt wird, in Säuren auflöslich ist und im Feuer zu grünem, undurchsichtigem Glase schmilzt. Arseniksaures Kupferoxyd erhält man durch Niederschlagen mit arseniksaurem Alkali; es ist ein grünes, unauflösliches Pulver. Es kommt in schönen, grünen Krystallen von verschiedenen Krystallformen in der Natur vor; Chenevix hat davon 5 verschiedene Arten untersucht, bei welchen allen er eine ungleiche Proportion zwischen den Bestandtheilen fand, welches gewifs mehr eine Folge der Unvollkommenheit der Analyse sein dürfte, als von der Mannigfaltigkeit in diesen Zusammensetzungen herrührt. Man sieht jedoch deutlich aus diesen Versuchen, dafs die Arseniksäure mit dem Kupferoxyd sowohl ein neutrales, als basische Salze giebt. Man ist noch veranlafst zu vermuthen, dafs einige der von ihm untersuchten Salze, vielleicht Phosphorsäure, oder sogar arsenichte Säure enthalten haben. Chenevix schlug eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd mit arseniksaurem Ammoniak nieder, und erhielt dabei einen grünen Niederschlag; die rückständige Auflösung wurde filtrirt und bis zu einem gewissen Grade abge-

dampft, wonach sie mit Alkohol gemischt wurde, welcher einen bläulichen Niederschlag abschied. Chenevix sieht ersteren als ein neutrales und letzteren als ein saures Salz an; aber aus der von ihm von diesen Salzen gemachten Analyse findet man, daſs letzteres neutral und das erstere basisch ist. Eine Untersuchung über die Verbindungen der Arseniksäure mit dem Kupferoxyd, und besonders von denen, die in der Natur vorkommen, würde vieles noch dunkele aufklären. Arsenichtsaures Kupferoxyd erhält man, wenn kohlensaures Kupferoxyd mit Wasser und arsenichter Säure digerirt wird. Die Auflösung wird weder von Alkalien, noch von Säuren niedergeschlagen. Abgedampft giebt es ein gelbgrünes Salz, welches einen Ueberschuſs von Säure zu haben scheint. Man erhält eine neutrale Verbindung, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit arseniksaurem Kali niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist grün. Wenn das Alkali vorwaltet, so bekommt er zwar eine höhere Farbe, aber er zersetzt sich von selbst nach einiger Zeit, wird dunkelbraun und enthält arseniksaures Kupferoxyd und arsenichtsaures Kupferoxydul. Dieses Salz wird von kaustischem Ammoniak zur farbenlosen Flüssigkeit aufgelöst, die wahrscheinlich arseniksaures Kupferoxydul enthält. Unter dem Namen Scheelsches Grün kommt eine sehr schöne Malerfarbe im Handel vor, die man nach Scheele's Vorschrift erhält, wenn 2 Pfund reines und eisenfreies schwefelsaures Kupferoxyd in 12 Quart Wasser, die man vorher in einem kupfernen Kessel erwärmt hat, aufgelöst werden. In einem andern Kessel löst man 2 Pfund reine, calcinirte Pottasche und 22 Loth arsenichte Säure in 4 Quart reinem Wasser auf. Nach geschehener Auflösung wird die Flüssigkeit durch Leinen filtrirt. Von dieser Auflösung werden kleine Portionen unter stetem Umrühren zu einer noch warmen Auflösung von Kupfervitriol gegossen. Nachdem alles zusammengemischt ist, läſst man die Flüssigkeit stehen, gieſst das Klare ab, übergieſst den Bodensatz mit noch einigen Quart heiſsen Wassers, und läſst dieses abflieſsen, sobald es klar geworden ist, wo-

nach neues zugegossen wird. Nachdem die Farbe sich zu Boden gesetzt hat, wird sie auf ein leinenes Tuch zum Abtröpfeln gegossen, und bei einer gelinden Wärme getrocknet. Man erhält 1 Pfund und 13 Loth von einer sehr schönen, grünen Farbe. Man bedient sich ihrer meistens als Wasserfarbe, aber man kann sie auch als Oelfarbe anwenden. Selensaures Kupferoxyd ist grün und unauflöslich. Wenn eine warme Auflösung eines Kupfersalzes mit einer Auflösung von saurem selensauren Ammoniak gemischt wird, so erhält man einen gelblichen, käseähnlichen Niederschlag, der nach einigen Augenblicken zu einer Masse von kleinen, seidenglänzenden Krystallkörnern von einer schönen bläulichen Farbe zusammensinkt. Sie bestehen aus neutralem, selensaurem Kupferoxyd, und werden weder vom Wasser, noch von überschüssiger Selensäure aufgelöst. Erhitzt giebt dieses Salz sein Krystallwasser ab und wird leberbraun. Bei einer noch höheren Temperatur schmilzt es, wird schwarz, kommt ins Kochen und es sublimirt sich Selensäure. Basisches selensaures Kupferoxyd ist ein pistaziengrünes Pulver, welches geglüht eine schwarze Farbe annimmt und erst Wasser, darauf Selensäure abgiebt. Wolframsaures Kupferoxyd bildet einen weifsen, unauflöslichen Niederschlag. Molybdänsaures Kupferoxyd ist ein gelbgrünes, schwerauflösliches Pulver, welches sowohl von Säuren als von Alkalien leicht zersetzt wird. Chromsaures Kupferoxyd ist ein gelbgrünes Pulver, welches nach und nach eine braune oder rothe Farbe annimmt. Antimonsaures Kupferoxyd ist ein grünes, unauflösliches Krystallmehl. Erhitzt verliert es an $19\frac{1}{2}$ pC. Wasser und wird schwarz. Wird die Hitze bis zum Glühen verstärkt, so scheint es sich zu entzünden und für einen Augenblick zu brennen, worauf es weifs und etwas ins Grüne schillernd wird. Es kann dann auf dem nassen Wege weder von Säuren, noch von Alkalien zersetzt werden. Auf Kohlen vor dem Löthrohr wird es leicht reducirt, und giebt ein blasses Kupferkorn. Antimonichtsaures Kupferoxyd gleicht dem vorhergehenden, aber

es ist nicht so krystallinisch, verglimmt ebenso, wie dieses, und wird weiſs. Tellursaures Kupferoxyd ist ein schöner, smaragdgrüner, unauflöslicher Niederschlag. Erhitzt giebt es sein Wasser ab und wird schwarz. Vor dem Löthrohr wird es mit Verpuffung reducirt und giebt ein blaſsrothes Kupferkorn. — Die Kieselerde verbindet sich mit dem Kupferoxyd in mehreren Verhältnissen. Wir können diese Verbindungen kieselsaures Kupferoxyd (Kupferoxyd-Silicate) nennen. Man erhält diese durch Kunst, wenn Kupfersalze mit *Liquor silicum* gefällt werden, aber sie enthalten dann immer einen Ueberschuſs an Basis. — In der Natur kommen diese Verbindungen selten vor. Man nennt sie Dioptas oder Kieselmalachit, in dem jedoch das relative Verhältniſs der Bestandtheile noch nicht gehörig bestimmt ist. Essigsaures Kupferoxyd erhält man, wenn das Oxyd in Essig aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Es schieſst in schönen, dunkelgrünen Krystallen an, welche in der Luft an der Oberfläche fatisciren. Sie brauchen zur völligen Auflösung 5 Th. kochendheiſses Wasser und werden auch etwas in Alkohol aufgelöst. Wird dieses Salz in offener Luft erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit einer schönen und intensiven grünen Flamme. Man bedient sich dieser Verbindung, der schönen Farbe wegen, zum Malen; es hat den wenig passenden Namen destillirter Grünspahn erhalten. In der Destillation wird es zersetzt, giebt erst sein Krystallwasser, dann Essigsäure ab, und es bleibt eine Menge von Kohle, Metall und Oxydul in der Retorte zurück. Man erhält aus 16 Unzen Salz, 3 Unzen Wasser, $6\frac{1}{2}$ Unze Säure, die durch Umdestilliren zu $5\frac{1}{2}$ Unzen vermindert wird, 1 Unze entweicht als Gas und in der Retorte bleiben $5\frac{3}{4}$ Unzen zurück. Dieses Salz enthält 9 pC. Wasser. Durch langsames Einwirken unter dem Zutritt der Luft löst die Essigsäure metallisches Kupfer auf; daher überzieht man unsere Kochgefäſse mit einem Häutchen von Zinn. Während des Kochens löst der Essig nichts vom Kupfer auf; aber wenn man sie in der Kälte zusammen stehen läſst,

und die Luft durch die Flüssigkeit zum Kupfer dringen kann, so wird diese kupferhaltig. Man mufs also Efswaaren in kupfernen Gefäfsen nicht erkalten, und in denselben stehen lassen, nachdem das Kochen beendigt ist. Basische essigsaure Kupfersalze. Die Essigsäure verbindet sich mit dem überschüssigen Kupferoxyde in mehreren Verhältnissen. 1) Grünspahn. Der Grünspahn wird, nach Chaptal, in Montpellier folgendermafsen bereitet: Man läfst die bei der Weinbereitung ausgeprefsten Ueberbleibsel der Trauben gähren, und wenn die Essiggährung anfängt, legt man sie schichtweise mit kupfernen Platten in steinerne Krüge. Die Kupferplatten sind vorher durch einen Ueberzug von im Wasser aufgelösten Grünspahn corrodirt, und werden vor dem Einlegen so stark erhitzt, dafs sie mit blofsen Händen nicht gut angefafst werden können. Gewöhnlich sind sie nach 3 Wochen zum Herausnehmen fertig; sie werden dann herausgenommen, mit Wasser benetzt und einige Tage der Luft ausgesetzt. Der auf diese Weise bereitete Grünspahn ist blau von Farbe. In der Gegend von Grenoble wird der Grünspahn durch Bespritzen des Kupfers mit Essig bereitet, und bei uns (in Schweden) schichtet man Kupferplatten zwischen in Essig getauchtes dickes Tuch auf. Der so gewonnene Grünspahn ist grün von Farbe. — Ich glaubte früher, dafs bei der Bereitung dieses Präparats zuerst sich nur essigsaures Kupferoxydul bilde, und dafs dieses dann, an der Luft oxydirt, ein Oxydsalz bildet, durch einen Prozefs, dem ähnlich, den die Mineralogen *Epigenie* nennen, wobei das schon feste Oxydulsalz oxydirt werden könnte, und die Bestandtheile mechanisch in Proportionen zusammengehalten würden, die bei der freien Beweglichkeit jener nicht statt fänden. Ich hatte gefunden, dafs wenn Grünspahn in Destillationsgefäfsen nach und nach erhitzt werde, man bei einer gewissen Periode ein weifses Sublimat von essigsaurem Kupferoxydul erhalte, das bisweilen die Kugel der Retorte mit einer leichten wollenartigen Krystallisation ausfüllt. Ich setzte dieses der feuchten Luft aus, um dadurch Base und Säure auf die Art wie im Grünspahn verbunden zu erhalten,

aber es veränderte sich nicht. — Ich schichtete ferner reine Kupferplatten, die mit einem Teige aus neutralem essigsauren Kupferoxyde und Wasser belegt waren, auf einander und liefs sie so zwei Monate lang in einer Luft stehen, die zuweilen gewechselt, aber stets bis zum Maximum feucht erhalten wurde. Nach Verlauf dieser Zeit waren die Platten mit einer Kruste kleiner, seidenglänzender, blauer Krystalle von Grünspahn bedeckt. Es wird hierdurch die Idee einer Epigenie völlig widerlegt.

Der Grünspahn enthält oft verschiedene mechanische Einmengungen von den Trauben und deren Schalen und Kerne. Er kommt, wie schon angeführt worden, im Handel von zweierlei Aussehn vor, entweder ist er hellblau, er besteht dann aus einer Menge feiner Krystallschuppen und giebt ein schönes hellblaues Pulver, oder er ist grünlich und sieht dann nicht so krystallinisch aus. Der blaue Grünspahn ist so zusammengesetzt, dafs die Säure darin $1\frac{1}{2}$ Mal, und das Krystallwasser 4 Mal so viel Sauerstoff enthält, als das Kupferoxyd, d. h. 43,34 Kupferoxyd, 27,45 Essigsäure und 29,21 Wasser. Umstände, die ich weiter unten anführen werde, scheinen zu beweisen, dafs ein Salz, worin der Sauerstoff der Säure $1\frac{1}{2}$ Mal der der Base ist, keine so einfache Verbindung ist, als sie im ersten Augenblick erscheint, und es ist möglich, dafs der Grünspahn eigentlich angesehen werden müfste, als eine Verbindung von neutralem essigsauren Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat und Krystallwasser; in diesem Falle ist die Hälfte des Kupferoxyds als Hydrat im Grünspahn enthalten. Mit dieser Ansicht stimmt auch die grofse Leichtigkeit überein, mit welcher der Grünspahn zersetzt wird. Wird er bis zu $+ 60°$ erhöht, so verändert er seine Farbe, verliert Wasser und hinterläfst 76,5 pC. einer grünen Masse, die eine Mengung von neutralem und einem basischen Salze ist; beide mit Krystallwasser; im letztgenannten ist der Sauerstoffgehalt in der Säure und im Oxyd gleich, und es nimmt $\frac{3}{4}$ vom Kupferoxyd auf. — Wird Grünspahn mit Wasser übergossen, so zerfällt er zu einem losen Teige, das Wasser

wird blau gefärbt und hinterläſst eine Menge kleiner blauer Krystallschuppen unaufgelöst. Behandelt man Grünspahn mit Wasser, so lange noch dieses etwas auflöst, so fängt endlich das Ungelöste an dunkler zu werden, und wird endlich schwarz. Diese Erscheinung rührt daher, daſs der Grünspahn vom Wasser zerlegt wird, welches 0,1 Theil des Kupferoxyds davon als neutrales essigsaures Kupferoxyd auflöst; und 0,3 Theile als ein im Wasser lösliches, basisches, krystallinisches Salz, in welchem die Säure doppelt so viel Sauerstoff gegen die Base enthält, und endlich 0,6 Theile vom Kupferoxyd als ein im Wasser unlösliches Salz zurückläſst, in welchem der Sauerstoff der Säure und der der Base gleich sind. Daſs dies endlich schwarz wird, rührt daher, daſs ein noch mehr basisches Salz erzeugt wird, das sogleich entsteht, wenn Grünspahn mit Wasser gemischt und gekocht wird.

2) Lösliches, basisches, essigsaures Kupferoxyd. Dies kann man auf 2 Arten erhalten: *a)* wenn Grünspahn mit Wasser ausgelaugt und die Lösung einem freiwilligen Abdunsten überlassen wird, wobei diese Verbindung an den Kanten anfängt als nicht krystallinische blaue Masse zu effloresciren; *b)* wenn eine concentrirte kochende Auflösung von dem neutralen Salze mit kaustischem Ammoniak in kleinen Mengen gemischt wird, so lange als die Fällung, die bei dem Eintröpfeln gebildet wird, wieder aufgelöst wird. Wird die Flüssigkeit abgekühlt, so setzt sich dies Salz als ein nicht krystallinisches Magma ab, das den Raum der ganzen Flüssigkeit einnimmt. Man filtrirt es, preſst es aus und wäscht es mit Spiritus, in welchem es unlöslich ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man mehr von diesem Salze, wenn sie mit Alkohol vermischt wird, wodurch dies Salz als krystallinische Schuppen gefällt wird. Dieses Salz verändert sich unbedeutend bei + 100°; es wird dadurch etwas grüner und verliert 10 pC. am Gewicht. Es ist im Wasser löslich, und die Lösung setzt, wenn sie erhitzt wird, das braune basische Salz ab und wird neutral. — In diesem Salze enthält sowohl die Säure als auch das Wasser doppelt so viel Sauerstoff

stoff als das Kupferoxyd; aber es verliert gerade davon die Hälfte, wenn das Salz bis nahe zu + 100° erhitzt wird, wonach die Sauerstoffmengen im Wasser und im Oxyd gleich werden. Vor der Erhitzung besteht es aus 43,24 Th. Kupferoxyd, 37,14 Th. Essigsäure und 19,62 Th. Wasser. Es macht die grüneren Arten vom Grünspahn aus, und ist dann mit dem folgenden Salze gemengt. Beide Arten von Grünspahn enthalten gleiche Mengen von Kupferoxyd, aber die grünere Art hat als Farbestoff in der Hinsicht den Vorzug, dafs, wenn die blaue Art beim Trocknen grün wird und $\frac{1}{4}$ von seinem Gewichte verliert, die grüne Art noch nicht 10 pC., aber gewöhnlich immer noch weniger verliert. Die grüne Art, als reicher an Essigsäure, ist auch zum chemischen Gebrauch der blauen Art vorzuziehen. 3) Unlösliches, basisches, essigsaures Kupferoxyd wird auf mehrere Art erhalten; entweder wenn Grünspahn mit Wasser ausgezogen wird, oder wenn das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak gefällt, oder mit Kupferoxydhydrat macerirt wird. Mischt man essigsaures Kupferoxyd mit kaustischem Ammoniak in nicht hinreichender Menge, um etwas von dem Gefällten aufzulösen, so erhält man dieses Salz als eine Fällung, die beim Waschen blau wird. Mischt man es hingegen bei der Kochhitze im concentrirten Zustande, so erhält man eine schwere, körnige, schmutzig-graugrüne Fällung, die indessen dieselbe Verbindung ist. Dies ist die beständigste von den Verbindungen des Kupferoxyds mit Essigsäure. Sie ist so zusammengesetzt, dafs die Säure und das Kupferoxyd gleich viel Sauerstoff enthalten, aber das Wasser enthält nur halb so viel, d. h. das Salz enthält 64,36 Th. Kupferoxyd, 27,6 Th. Essigsäure und 6,04 Th. Wasser. 4) Ueberbasisches, essigsaures Kupferoxyd. Dies erhält man, wenn das lösliche basische Salz, mit Wasser verdünnt, erhitzt wird; je mehr die Flüssigkeit verdünnt ist, desto niedriger braucht die Temperatur zu sein, so dafs es schon in einer sehr verdünnten Flüssigkeit zwischen 20 und 30° gebildet wird. Selbst eine sehr verdünnte Auflösung von dem neutralen Salze setzt diese

Verbindung ab, wenn sie gekocht wird. So lange sie in der Flüssigkeit ist, sieht sie leberbraun aus, aber auf einem Filtrum gesammelt ist sie schwarz und schmutzt stark. Wird sie mit Wasser gewaschen, so fängt sie an, wie eine unklare Flüssigkeit das Filtrum zu durchdringen, und ein Theil davon löst sich wirklich im Wasser, und bildet, wenn die Auflösung eingetrocknet wird, einen klaren, farbenlosen, dünnen, firnifsartigen Ueberzug. Erhitzt verbrennt sie mit einer schwachen Detonnation, und sprüht umher. Dieses Salz besteht aus 92,3 pC. Kupferoxyd, 2,45 pC. Essigsäure und 5,25 pC. Wasser; d. h. das Kupferoxyd enthält 16 Mal, und das Wasser 4 Mal so viel Sauerstoff als die Essigsäure. — Ure hat bemerkt, dafs die basischen Salze des Kupferoxyds von Zucker aufgelöst werden. Grünspahn braucht 48 Th. Zucker, um vollständig aufgelöst zu werden. Die Lösung ist grün und wird selbst nicht von den empfindlichsten Reactionsmitteln zerlegt, wie z. B. vom Ammoniak, Cyan-Eisen-Kalium und Schwefelwasserstoff. Unter dem Namen Schweinfurther Grün kommt im Handel eine sehr schöne grüne Farbe vor, die eine Verbindung von arsenichtsaurem und essigsaurem Kupferoxyd ist. Sie wird folgendermafsen bereitet: Man läfst 10 Th. Grünspahn in einem kupfernen Kessel in so viel warmen Wasser zergehen, als nöthig ist, um damit einen dünnen Brei zu bilden; diesen filtrirt man zur Abscheidung von mechanisch eingemischter Unreinigkeit durch ein Sieb. Nachher werden 8 bis 9 Th. fein gepulverte arsenichte Säure in einem kupfernen Kessel in 100 Th. kochendem Wasser aufgelöst. Die Auflösung wird, noch kochendheifs, filtrirt und nachher wiederum zum Kochen erhitzt. Dann setzt man unter fortwährendem Kochen den Grünspahn in kleinen Mengen nach und nach zu. Man fährt mit dem Kochen fort, bis die Flüssigkeit klar und farbenlos erscheint. Die erhaltene Farbe wird gewaschen und getrocknet. Kleesaures Kupferoxyd ist unauflöslich, pulverförmig und hellblau, wird durch einen Ueberschufs von Kleesäure aufgelöst und schiefst dann nach dem Ab-

dampfen in grünen Krystallen an. Weinsteinsaures Kupferoxyd erhält man sowohl durch eine lange Digestion von metallischem Kupfer mit aufgelöster Weinsteinsäure, als auch wenn das Oxyd darin aufgelöst wird. Es schiefst, nachdem es abgedampft worden, in Krystallen von dunkler, blaugrüner Farbe an. Citronensaures Kupferoxyd ist in kochendem Wasser auflöslich, und schiefst beim Erkalten in hellgrünen Krystallen an. Ameisensaures Kupferoxyd schiefst in blaugrünen Krystallen an, welche platte, sechsseitige Prismen bilden, die in der Luft verwittern und die zur völligen Auflösung $8\frac{1}{2}$ Th. kaltes Wasser nöthig haben. In Alkohol, welcher sich doch davon bläulich färbt, wird es wenig aufgelöst. Es schmilzt im Erhitzen, aber es ist eine sehr hohe Temperatur nöthig, um dieses Salz zu zersetzen, wobei die Ameisensäure zerstört wird und metallisches Kupfer zurückbleibt. Benzoesaures Kupferoxyd giebt ein schwerauflösliches Salz, welches in kleinen, spitzen, dunkelgrünen Krystallen anschiefst; es wird in Alkohol nicht aufgelöst. Bernsteinsaures Kupferoxyd schiefst in bleichgrünen Krystallen an, und verwandelt sich durch Digestion mit mehr Kupferoxyd zum basischen, bleichgrünen, in Wasser unauflöslichen Salze. Honigsteinsaures Kupferoxyd ist ein grünes, unauflösliches Pulver, welches von stärkeren Säuren aufgelöst wird. Gallussaures Kupferoxyd bildet einen braungelben Niederschlag, der sich in Salpetersäure auflöst. Blausaures Kupferoxyd, oder vielmehr Cyan-Kupfer, erhält man, wenn kohlensaures Kupferoxyd mit verdünnter Blausäure übergossen wird; es entwickelt sich kohlensaures Gas, der Wasserstoff der Blausäure reducirt das Oxyd und das Cyanogen verbindet sich mit dem Kupfer zu einem gelben, ins Hochgelbe spielenden Pulver. Eisenhaltiges blausaures Kupferoxyd, oder Cyan-Eisenkupfer, wird als ein schönes, braunes Pulver niedergeschlagen, welches als Malerfarbe dienen kann. In Säuren löst es sich nicht auf, und nur zum Theil in Ammoniak; von kaustischem Kali wird es zersetzt. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure erhält es

eine weiſse Farbe, die durch Verdünnung mit Wasser wieder braun wird. Die Blutlauge ist ein so empfindliches Reagens für Kupfersalze, daſs man 1 Th. Kupfer in 60,000 Th. einer Flüssigkeit aufgelöst, noch deutlich dadurch erkennen kann.

Doppelsalze.

Das Kupfer ist eben so geneigt, wie das Nickel, Doppelsalze zu bilden, besonders mit Ammoniak, welches mit den meisten Kupfersalzen sowohl neutrale, als basische Doppelsalze giebt. Auch Kali giebt mit verschiedenen Säuren mit dem Kupferoxyd Doppelsalze.

Schwefelsäure, Kali und Kupferoxyd, geben ein Doppelsalz, welches in groſsen, blauen, regelmäſsigen Krystallen anschieſst, die Krystallwasser enthalten. Der Sauerstoff der beiden Basen ist gleich, und derjenige des Wassers ist 6 Mal so groſs als in jeder von den Basen. Schweflichte Säure, Kali und Kupferoxydul, bilden ein Doppelsalz, welches sich als ein gelbes Pulver niederschlägt, wenn nicht gar zu verdünnte Auflösungen von schweflichtsaurem Kali und salpetersaurem Kupferoxyd gemischt werden. Dieses Salz wird durch langes Waschen zersetzt, und dieses geschieht sehr schnell durch Kochen. Es wird schweflichtsaures Kali vom Wasser aufgelöst und das Kupfersalz bleibt mit rother Farbe unaufgelöst zurück, daher schlägt sich letzteres allein aus einer warmen Auflösung nieder. Seine Bildung hängt davon ab, daſs ein Theil der schweflichten Säure sich auf Kosten des Kupferoxyds zu Schwefelsäure oxydirt. Das Kali enthält darin, nach Chevreuls Analyse, doppelt so viel Sauerstoff als das Kupferoxydul. Kleesäure, Kali und Kupferoxyd, bilden ein auflösliches Doppelsalz, welches man erhält, wenn eine Auflösung des sauren kleesauren Salzes mit Kupferoxyd digerirt wird; es schieſst in blauen Krystallen an. Man kann dieses Salz auf zweierlei Weise krystallisirt erhalten; theils in Nadeln oder kurzen Prismen und theils in dicken Tafeln. Das letztere dieser Salze fatiscirt; das erstere wird aber nicht in der Luft verändert.

In beiden ist das Verhältniſs der Säure zu den Basen dasselbe, aber das prismatische enthält gerade doppelt so viel Krystallwasser als das nadelförmige, und es verwandelt sich in letzteres dadurch, daſs es im Verwittern gerade die Hälfte seines Gehalts von Krystallwasser verliert. Das nadelförmige Salz besteht aus 40,5 Th. Kleesäure, 27 Th. Kali, $22\frac{1}{2}$ Th. Kupferoxyd und 10 Th. Wasser; und das prismatische aus 36,46 Th. Kleesäure, 25,04 Th. Kali, 20,5 Th. Kupferoxyd und 18 Th. Wasser, wovon es im Fatisciren 10 Th. verliert. Die ganze Wassermenge enthält 4 Mal so viel Sauerstoff als jede der Basen, und folglich die nach dem Verwittern rückständige nur 2 Mal so viel. Die Basen haben gleiche Menge Sauerstoff. Weinsteinsäure, Kali und Kupferoxyd, geben auf ähnliche Art ein auflösliches Doppelsalz, welches eine dunkelblaugrüne Salzmasse bildet, die beim Illuminiren von Karten als Saftfarbe angewandt wird. Man bereitet diese Auflösung gewöhnlich aus Grünspahn und *Cremor tartari.* Der eingetrockneten, pulverförmigen Salzmasse bedient man sich als Malerfarbe. Kleesäure, Natron und Kupferoxyd, geben, nach Vogel, ein Doppelsalz, welches erhalten wird, wenn eine concentrirte, warme Auflösung von kleesaurem Natron zu einer warmen, concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gemischt wird. Das schwerauflösliche Salz wird Anfangs niedergeschlagen, aber es löst sich nachher auf und schieſst während des Erkaltens oder etwas abgedampft in kleinen, dunkelblauen, vierseitigen Prismen an. In der Luft werden sie nicht verändert, aber im Sonnenlicht nehmen sie erst eine grüne, und endlich eine schwarze Farbe an. Das Salz besteht aus Kleesäure 46,48, Natron 19,02, Kupferoxyd 23,5 und Wasser 11,00. Mit dem Ammoniak und dem Kupferoxyd geben alle Säuren Doppelsalze, sowohl neutrale als basische, obgleich sie nicht alle untersucht worden sind. Schwefelsäure, Kupferoxyd und Ammoniak geben ein leichtauflösliches Doppelsalz, welches in hellblauen Krystallen anschieſst. Es besteht aus 39 Th. Schwefelsäure,

20 Th. Kupferoxyd, 8,3 Th. Ammoniak und 32,7 Th. Wasser. Das Ammoniak und das Kupferoxyd enthalten hier eine gleiche Quantität Sauerstoff, und es ist zu glauben, daſs dieses mit allen neutralen Doppelsalzen dieser Basen auch der Fall ist. Wird schwefelsaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Auflösung mit Alkohol gemischt, so scheidet sich ein krystallinischer, dunkelblauer Niederschlag ab, welcher ein basisches Doppelsalz von Schwefelsäure, Kupferoxyd und Ammoniak ist. In der Luft wird es nach und nach zersetzt, stöſst Ammoniak aus, wird hellblau und endlich grün. Destillirt wird es zerlegt, giebt Ammoniak, schweflichtsaures Ammoniak, und es bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydul in der Retorte zurück. Es löst sich leicht in Wasser auf, aber die Auflösung wird durch starke Verdünnung zersetzt, wobei sich basisches schwefelsaures Kupferoxyd niederschlägt und schwefelsaures Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak in der Flüssigkeit zurückbleibt. Dieses Salz wird als Arzneimittel angewandt, und wird in den Officinen *Cuprum ammoniacum* genannt. Es besteht aus 32,58 Th. Schwefelsäure, 32,22 Th. Kupferoxyd, 27,89 Th. Ammoniak und 7,31 Th. Wasser. Die Säure und das Kupferoxyd sind folglich darin in demselben Verhältniſs, wie im neutralen schwefelsauren Oxydsalze, und das Ammoniak in dem Verhältniſs, daſs es 2 Mal so viel Sauerstoff, als das Oxyd, enthält. Salzsaures Ammoniak wird sowohl von metallischem Kupfer als von seinen Oxyden zersetzt, und man erhält ein Doppelsalz, welches bisher wenig untersucht worden ist. Die Kleesäure giebt mit dem Ammoniak und Kupferoxyd ein neutrales und zwei basische Salze. Man erhält das neutrale Salz, wenn kleesaures Kupferoxyd mit Wasser und kleesaurem Ammoniak digerirt wird. Es löst sich auf und die Flüssigkeit giebt abgedampft kleine blaue Krystalle. Diese Krystalle werden nicht mehr vom Wasser aufgelöst. Sie geben, gelinde erhitzt, Wasser und Ammoniak, und verpuffen, wenn sie schnell erhitzt werden. Die Basen enthalten gleiche

Menge Sauerstoff und das Wasser 4 Mal so viel Sauerstoff als jede der Basen. Das erste basische Salz wird erhalten, wenn kleesaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Auflösung einem freiwilligen Abdampfen überlassen wird. Es schiefst dabei in platten Prismen, von einer dunkelblauen Farbe, an. In der Luft verlieren die Krystalle 18 pC. ihres Gewichts. Die Basen und das Wasser enthalten darin gleichviel Sauerstoff, aber das Ammoniak ist mit einer Menge Säuren gesättigt, die doppelt so viel Sauerstoff als die Basis enthält, da sich im Gegentheil in der mit dem Oxyd verbundenen Säure eine gleiche Quantität Sauerstoff, wie in jenem, befindet. Das zweite basische Salz erhält man, wenn kleesaures Kupferoxyd mit einer gesättigten Auflösung desselben Salzes in kaustischem Ammoniak macerirt wird. Es wird dabei zum blauen Pulver verwandelt, welches sich in der Luft nicht verändert. Bei einer höheren Temperatur entweicht Ammoniak und das Salz verbrennt. In diesem Salze enthält das Kupferoxyd 2 Mal so viel Sauerstoff als das Ammoniak, und die Säure 2 Mal so viel als die Basen. Es enthält kein Krystallwasser. Diese Salze sind von Vogel in Bayreuth untersucht worden. — Kohlensaures Kupferoxyd wird von den kohlensauren Alkalien mit einer blauen Farbe aufgelöst und die Verbindung ist als ein basisches Doppelsalz von Kohlensäure, Alkali und Kupferoxyd anzusehen. Wird Cyan-Kupfer mit Cyan-Kalium (blausaurem Kali) digerirt, so wird es, nach v. Ittners Versuchen, aufgelöst, und die Flüssigkeit erhält eine hellgelbe Farbe. Wird die Auflösung mit Cyan-Kupfer gesättigt und dann abgedampft, so erhält man kleine, gelbe, durchsichtige, prismatische Krystalle von einem bittern, metallischen Geschmack. Dieses Salz wird von den Alkalien weder zersetzt noch verändert, aber Säuren schlagen daraus das Cyan-Kupfer nieder und lösen dieses nachher mit Entwickelung von Blausäure auf, wenn sie überschüssig zugesetzt war. Schwefelwasserstoff schlägt nur langsam Schwefelkupfer daraus nieder. Wenn eine Auflösung dieses Salzes oder dieser

salzähnlichen Verbindung mit Metallauflösungen gemischt wird, so wird Kalium gegen das aufgelöste Metall ausgetauscht, und so entstehen doppelte Cyanuren oder blausaure Doppelsalze, in welchen das Kupfer immer das eine Metall, oder dessen Oxyd die eine Basis ist. Der Niederschlag mit Gold ist grün und wird nachher gelbgrün. Mit Silber ist der Niederschlag schwarzbraun. Salpetersäure zieht daraus das Kupfer aus, wodurch die Farbe heller wird, bis diese endlich weiſs wird, und nur Silbercyanur zurückbleibt. Eisen wird aus den Oxydulsalzen mit grüngelber Farbe niedergeschlagen. Aus Oxydsalzen schlägt sich nur ein Gemenge von Eisenoxyd mit Cyan-Kupfer nieder. Der Bleiniederschlag hat eine hellgrüne Farbe; Zink, Wismuth und Mangan werden mit hellgelber Farbe niedergeschlagen. Säuren zersetzen alle diese Niederschläge, lösen sie auf und entwickeln Blausäure; die Verbindung mit Eisen giebt blausaures Eisen, welches in der Luft eine blaue Farbe annimmt. Aus den Zinnsalzen (sowohl aus den Oxyd- als den Oxydulsalzen) wird nur ein Gemenge von Zinnoxyd mit Cyan-Kupfer niedergeschlagen. Das relative Verhältniſs zwischen dem Kupfer und den anderen Metallen in diesen Doppelcyanuren ist noch nicht richtig ausgemittelt.

Die Anwendbarkeit des Kupfers in der Oekonomie und den Künsten zu beinahe unzähligen Bedürfnissen ist allgemein bekannt. Man bedient sich seiner Oxyde und Salze, auſser dem vorher angeführten Gebrauch zu Malerfarben, auch in der Arzenei. Sie sind stark zusammenziehend und stärkend, erregen in gröſseren Dosen Erbrechen und in einer noch gröſseren Menge eingenommen, äuſsern sie giftige Wirkungen, Kolikplagen, Erbrechen, Diarrhoe u. s. w. Das beste Mittel, diese Plagen zu lindern, ist eine starke Auflösung von Zucker in Wasser, die in Menge eingenommen wird. Die Wirkung des Zuckers ist hiebei so kräftig, daſs, nach Orfila's Versuchen, eine Dose Grünspahn, die innerhalb 2 Stunden einen Hund würde getödtet haben, ihm keine Art von Unannehmlichkeit verursacht, wenn es mit viel Zucker gemischt ist.

Duval injicirte in den Magen eines Hundes 4 Loth Grünspahn in Essig aufgelöst, und nach einigen Minuten injicirte er 8 Loth Zuckersyrup, welches mit einem Zwischenraum von einer halben Stunde noch 2 Mal wiederholt ward, wodurch also 24 Loth Syrup eingegeben wurden. Die Symptome von Vergiftung, welche sich anfangs einstellten, hörten auf und der Hund blieb gesund. Aeuſserlich wirken sie in geringer Quantität zusammenziehend, und in gröſserer als reizend oder sogar als Aetzmittel. In den Officinen bedient man sich von den Salzen des Kupfers des schwefelsauren, essigsauren und basischen essigsauren Kupferoxyds und des basischen Doppelsalzes, das aus Ammoniak, Kupferoxyd und Schwefelsäure besteht.

8. Wismuth. *(Bismuthum.)*

Wismuth ist ein, schon in der Vorzeit bekanntes Metall, welches jedoch die Alten öfters mit Zinn und Blei verwechselten. Stahl und Dufay zeigten zuerst, daſs es ein eigenes, von anderen bestimmt verschiedenes Metall sei. Es kommt meistens gediegen vor. Man findet es bisweilen mit Schwefel verbunden und sehr selten oxydirt. Man erhält das Wismuth meistens aus dem gediegenen Wismuth, welches in Sachsen, Böhmen und Siebenbürgen vorkömmt, und zwar auf die Art, daſs man das Erz zwischen Kohlen oder Holz erhitzt, wobei das Metall ausflieſst und in einer Grube unter dem Ofen gesammelt wird. Im Jahre 1770, als man bei Gregersklack am Bispberge in Dalarne nach Metallen suchte, und dabei durch Anwendung eines gegen den Felsen gestellten Holzfeuers sprengte, floſs eine bedeutende Menge geschmolzenes Wismuth heraus. Man hat dieses Metall nachher an demselben Orte gesucht, aber nur einige Cabinets-Stuffen davon gefunden. Das auf diese Weise aus der Gangart ausgeschmolzene Metall kommt im Handel vor und ist nicht theuer, wenn man die Seltenheit seines Vorkommens berücksichtigt. Es ist jedoch so nicht rein, sondern es enthält Arsenik, Eisen und vielleicht auch andere Me-

talle. Es wird davon gereinigt, wenn man das Metall in Salpetersäure auflöst, die klare Auflösung mit Wasser mischt, welches das Wismuth abscheidet und die andern Metalle zurückbehält, worauf man den Niederschlag trocknet, mit etwas schwarzem Fluſs mischt und bei gelindem Feuer in einem Tiegel reducirt, wobei sich das Metall in einem Klumpen am Boden sammelt. Chaudet giebt folgende Methode an. Wismuth, so wie man es im Handel erhält, wird auf einem Test oder einer solchen Kapelle, die gewöhnlich zum Abtreiben von Silberproben angewandt werden, geschmolzen, wobei das Metall oxydirt wird und sich in die Kapelle einsaugt. Man mischt darauf diese Kapellmasse mit 2 Th. schwarzem Fluſs und erhitzt sie, wobei das Wismuth reducirt wird. Wenn man diese Operation noch einmal wiederholt, so erhält man ein ziemlich reines Metall.

Wismuth ist weiſs von Farbe, hat beinahe das Ansehen von Antimon, hat aber einen Stich ins Rothe und ist mehr bestimmt krystallinisch. Es hat vielen Glanz, ist spröde und kann leicht gepulvert werden. Das reine Wismuth soll jedoch, nach Chaudets Angabe, etwas biegsam sein. Ein gegossener Stab von Wismuth, $\frac{1}{10}$ Zoll im Durchmesser, trägt, nach Muschenbrock, ein Gewicht von ungefähr 48 Pfund. Dieses Metall hat eine groſse Neigung zur Krystallisation, und man erhält es mit der gröſsten Leichtigkeit krystallisirt, wenn z. B. 2 Pfund Wismuth in einem Tiegel von Thon, welcher in einen gröſseren, mit Sand umgeben, gestellt ist, und darauf der Abkühlung überlassen wird, was durch die dicke Umgebung sehr langsam statt findet. Sobald das Metall an dem Rand und an der Oberfläche steif geworden ist, macht man ein Loch durch das Gestandene und gieſst das noch Flüssige aus. Nachdem der Tiegel kalt geworden ist, klopft man das Metall heraus und theilt den Klumpen in zwei Theile; man findet dann auf der innern Seite treppenförmige, pyramidalische Vertiefungen, die den Krystallen des Kochsalzes ganz ähnlich sind. Die Grundfigur des Wismuths ist, so wie diejenige der meisten Metalle,

ein regelmäſsiges Octaëder. Sein eigenthümliches Gewicht ist = 9,67, aber durch vorsichtiges Hämmern kann es so zusammengepreſst werden, daſs es 9,8827 wird. Es ist leichtflüssiger als Blei und flieſst, nach Creightons Versuchen, bei + 246°. Hat man es geschmolzen, so kühlt es sich zu + 242¼° ab, ehe es zu gestehen anfängt. In einer hohen Temperatur ist es flüchtig und läſst sich in verschlossenen Gefäſsen überdestilliren.

Wismuth verbindet sich leicht mit dem Sauerstoff. In der Luft läuft es an der Oberfläche an und verwandelt sich in ein rothbraunes Suboxyd. Man erhält dieses ebenfalls, wenn das Metall bei gelinder Hitze in offener Luft geschmolzen wird. Es ist wenig untersucht. Wenn Wismuth mit saurem phosphorsauren Natron vor dem Löthrohr auf Kohle geschmolzen und darauf in der Reductionsflamme erhitzt wird, so erhält man ein klares Glas, welches beim Erkalten eine schwarze Farbe annimmt. Dieses Verhalten, welches auſser der Farbe dem des Kupferoxyduls ähnlich ist, scheint zu zeigen, daſs das Suboxyd des Wismuths Salze bildet, wenigstens auf dem trockenen Wege.

Das Oxyd wird auf dem trockenen Wege gebildet, wenn das Wismuth bis zur Weiſsglühhitze erhitzt wird, wobei es sich entzündet und mit einer kleinen blauen Flamme brennt, die doch kaum merkbar ist. Es sublimirt sich dabei das Oxyd als ein gelbes Pulver. Wird das Wismuth in Wasserdämpfen erhitzt, so oxydirt es sich bei keiner Temperatur. Die beste Art, das Oxyd des Wismuths zu erhalten, ist, Wismuthmetall in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung mit Wasser niederzuschlagen und den Niederschlag zu glühen. Man erhält ein strohgelbes Oxyd, welches in stärkerer Hitze zum dunkelblauen oder schwarzen, undurchsichtigen Glase schmilzt, das während des Erkaltens wieder heller wird, eine gelbe Farbe annimmt und im Schmelzen Erden und Metalloxyde leicht auflöst. Das Wismuthoxyd wird von kaustischem Kali und Natron, und zum Theil auch von kaustischem Ammoniak aufgelöst. Nach Lagerhjelms Versuchen

nehmen 100 Th. Wismuth 11,275 Th. Sauerstoff auf, und 100 Th. Oxyd bestehen aus 89,27 Th. Metall und 10,13 Th. Sauerstoff.

Mit Schwefel verbindet sich Wismuth leicht. Die Verbindung hat Metallglanz, krystallinische Textur, und ist strengflüssig. Sie kommt bei Riddarhyttan, in Westmanland, fossil und krystallisirt vor. 100 Th. Wismuth nehmen, nach Lagerhjelm, 22,52 Th. Schwefel auf. 100 Th. Schwefelwismuth enthalten also 18,49 Th. Schwefel. Lagerhjelm fand, daſs sich Schwefelwismuth mit reinem Wismuth in allen Verhältnissen zusammenschmelzen läſst.

Wismuth hat zum Phosphor eine sehr schwache Verwandtschaft. Schmilzt man das Metall in einem gläsernen Kolben und läſst Phosphor darauf fallen, so sublimirt sich der Phosphor, ohne sich damit zu verbinden und das Metall enthält nur eine Spur von Phosphor. Wenn im Gegentheil in eine Auflösung von salpetersaurem Wismuth Phosphorwasserstoffgas geleitet wird, so schlägt sich schwarzes Phosphorwismuth nieder. Es giebt in der Destillation seinen ganzen Phosphorgehalt ab und es bleibt Wismuth zurück. Man kennt noch keine Verbindung dieses Metalls mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff.

Mit den Metallen verbindet es sich im Gegentheil leicht und trägt öfters dazu bei, die Verbindung leichtflüssig zu machen. Mit Selenium verbindet sich das Wismuth leicht und mit einer schwachen Feuererscheinung. Die Verbindung flieſst im Glühen mit einer spiegelnden Oberfläche. Abgekühlt giebt sie eine silberweiſse, glänzende, im Bruch stark krystallinische Masse. Zum Arsenik hat das Wismuth eine eben so schwache Verwandtschaft, wie zum Phosphor, so daſs es von der Hitze ausgetrieben wird und, nach Bergman's Versuchen, enthält das rückständige geschmolzene Metall nur $\frac{1}{15}$ Arsenik. Man erhält es auf dem nassen Wege, wenn ein Wismuthsalz von Arsenikwasserstoffgas zersetzt wird; aber diese Verbindung wird durch Destillation zerlegt. Mit Wolf-

ram giebt es eine spröde, halbmetallische, poröse Masse von bräunlicher Farbe. Mit Antimon und Tellur läſst es sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Eine Verbindung von Tellur und Wismuth, die auch ein wenig Selenium enthält, kommt im Mineralreich als eine groſse Seltenheit vor. Man hat sie in Ungarn und in Norwegen gefunden. Das Wismuth verbindet sich mit Gold, Platina, Palladium und Rhodium. Die Verbindungen sind spröde. Ich habe sie bei diesen Metallen schon angeführt. Mit Silber giebt das Wismuth eine spröde Legirung, die man zur Reinigung des Silbers auf der Kapelle, statt des Blei's, vorgeschlagen hat. Chaudet hat gefunden, daſs das Wismuth diesen Zweck besser als das Blei erfüllt, weil es in geringerer Menge angewandt werden kann, und sein geschmolzenes Oxyd leichtflüssiger ist und leichter in die Kapelle eindringt, und weil die Operation geschwinder geht. Die Quantität des zum Abtreiben nöthigen Wismuths verhält sich zu der von Blei umgekehrt wie ihre beiden Sättigungscapacitäten, d. i. wie 7,7 : 11,2. Wenn also die Menge des Blei's bekannt ist, so kann diejenige des Wismuths daraus berechnet werden; aber das Wismuth hat, auſser dem höhern Preis, das Unvortheilhafte, bei der Treibung in starker Hitze ins Kochen zu gerathen und zu spritzen. Die Probe treibt öfters nicht mit kugelicher Oberfläche und klebt nicht selten an die Kapelle, deren Farbe jetzt weit dunkler ausfällt. Beim Herausbringen des Silbers aus dem in der Kupfergrube zu Fahlun vorkommenden Bleiglanze geschah es zuweilen, daſs das Silber gegen das Ende der Operation erstarrte und in einer unebenen, halb blumenkohlähnlichen Masse ausgewachsen war, die mit einer neuen Quantität Blei hat abgetrieben werden müssen, und wobei man gefunden hat, daſs auch Silber mit in die Kapelle einging. Mit Quecksilber giebt das Wismuth ein sehr flüssiges Amalgama. Gleiche Theile von beiden zusammengeschmolzen und langsam erkaltet, geben Krystalle, deren Form ein Octaëder ist. Es ist nicht untersucht, ob diese Kry-

stalle Wismuth allein, oder Wismuth mit Quecksilber verbunden, sind. Mit Kupfer giebt Wismuth eine blaſsrothe und spröde Verbindung.

Mit den Radikalen der Alkalien verbindet sich Wismuth im Zusammenschmelzen leicht. Wasser zieht das alkalische Metall unter Entwickelung von Wasserstoffgas aus, und das Wismuth bleibt pulverförmig zurück. Vauquelin hat gefunden, daſs, wenn Wismuth mit saurem weinsteinsauren Kali geglüht wird, so wie ich es beim Antimon angeführt habe, man eine Legirung von Wismuth und Kalium erhält. Serrullas hat nachher diese Versuche wiederholt und bestätigt.

Wismuthsalze.

Wir wissen nicht, ob das Wismuth mehr als ein Oxyd bildet, das sich mit den Säuren zu Salzen verbindet. Die Salze des Wismuthsoxyds sind farbenlos und werden von zugegossenem Wasser niedergeschlagen. Von Schwefelwasserstoff wird das Metalloxyd mit schwarzer Farbe und von der Galläpfelinfusion mit orangegelber Farbe niedergeschlagen. Kupfer und Zinn schlagen das Wismuth als Metall nieder.

Schwefelsaures Wismuthoxyd wird erhalten, wenn das Oxyd in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und zur Trockne abgedampft wird. Es wird vom Wasser in ein saures, leichtauflösliches Salz zersetzt, welches nach dem Abdampfen in nadelförmigen, zerflieſsenden Krystallen anschieſst, und in ein basisches, welches unaufgelöst bleibt. Letzteres wird durch Glühen zersetzt und enthält 3 Mal so viel Basis als das neutrale. Schweflichtsaures Wismuthoxyd ist ein unauflösliches Pulver, welches von mehr schweflichter Säure nicht aufgelöst wird, und welches geglüht die schweflichte Säure abgiebt. Salpetersaures Wismuthoxyd erhält man, wenn Wismuth in Salpetersäure aufgelöst wird. Die Auflösung geschieht mit solcher Heftigkeit, daſs, wenn das Metall fein gepulvert ist und mit einer geringen Menge concentrirter, dampfender Säure übergossen wird, es sich

bis zum Glühen erhitzt. Löst man das Metall in einer weniger concentrirten Säure auf, so erhält man eine farbenlose Flüssigkeit, die beim Erkalten in vierseitigen Prismen anschiefst. Dieses Salz wird, so wie das vorhergehende, zersetzt, wenn es mit Wasser übergossen wird, wobei ein saures Salz in der Auflösung zurückbleibt und ein basisches Salz als ein weifses Pulver niedergeschlagen wird. Destillirt man das krystallisirte, neutrale Salz, so giebt es eine flüssige, farbenlose Salpetersäure, und das basische Salz bleibt zurück. Bei einer noch höheren Temperatur wird auch dieses zersetzt und hinterläfst Wismuthoxyd. Schreibt man mit einer gesättigten Auflösung von Wismuth in Salpetersäure auf ein Papier, so wird die Schrift nach dem Trocknen nicht sichtbar, aber wenn man das Papier in Wasser eintaucht, so tritt die Schrift, durch Bildung des basischen Salzes, mit einer weifseren Farbe als die des Papiers, hervor. — Das basische Salz, welches man erhält, wenn eine Wismuthauflösung mit Wasser verdünnt wird, ist immer etwas in Wasser auflöslich und die Auflösung hat die Eigenheit, dafs, wenn man sie erwärmt, sich das Aufgelöste in glänzenden, halbdurchsichtigen Krystallen absetzt. Man erhält auch dieses Salz, wenn man eine Auflösung von Wismuth in Salpetersäure mit mehr Wismuth kocht, als sie neutralisiren kann. Dieses basische Salz wurde vorher als ein Wismuthoxyd angesehen und *Magisterium Bismuthi*, oder *M. Marcasittae* genannt. Es wird weder vom Ammoniak noch vom Kalkwasser vollkommen zersetzt. Man giebt an, dafs dieses sowohl, wie auch alle anderen basischen Wismuthsalze vom Sonnenlicht und von brennbaren Dünsten geschwärzt werden soll. Ich habe es wirklich so gefunden, aber da Klaproth angiebt, dafs es nicht mit den Salzen geschieht, die von recht silberfreiem Wismuth gebildet werden, und da eine kleine Menge Silber öfters die Erze des Wismuths begleitet, so ist es wahrscheinlich, dafs diese Erscheinung vom Silber herrührt. Wenn dieses Salz aus sehr reinen Materialien bereitet und mit destillirtem Wasser wohl ausgewaschen wird, so ist es sehr

weiſs, und hat den Namen Schminkweiſs *(Blanc de fard)* erhalten. Es wird in diesem Zustande als weiſse Schminke gebraucht, und man behauptet sogar, daſs es die Haut feiner macht. Salzsaures Wismuthoxyd erhält man, wenn Wismuthoxyd in concentrirter Salzsäure aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Diese Verbindung ist flüchtig und kann überdestillirt werden. Sie flieſst erhitzt wie Oel, aber gesteht in der Kälte. Man erhält sie ebenfalls, wenn Wismuthmetall mit salzsaurem Quecksilberoxyd destillirt wird. Basisches salzsaures Wismuthoxyd wird erhalten, wenn eine neutrale Auflösung von Wismuth in Salpetersäure in eine concentrirte Auflösung von Kochsalz gegossen, oder wenn Wismuthoxyd mit Salzsäure übergossen und abgedampft wird, bis alle Säure verjagt ist. Dieses Salz schmilzt nicht, wenn es erhitzt wird, und wird bloſs zum Theil sublimirt, indem es ein überbasisches Salz hinterläſst. Wenn eine Auflösung von Wismuth in Salpetersäure mit einer verdünnten Auflösung von Kochsalz gemischt wird, so schlägt sich überbasisches, salzsaures Wismuth nieder. Es ist schneeweiſs und leicht, und besteht aus 95,4 Th. Wismuthoxyd und 4,6 Th. Salzsäure. Es wird unter dem Namen *Blanc d'Espagne* als Schminke angewandt. Geschieht der Niederschlag mit einer weniger verdünnten Salzsäure, so bildet es perlemutterglänzende Schuppen; man nennt es dann *Blanc de perle.* Jodsaures Wismuthoxyd erhält man, wenn Wismuthpulver mit Jod-Superoxyd gelinde erhitzt wird. Das Salz hat eine dunkle Orangenfarbe. Es wird von kaustischem Kali aufgelöst. Tröpfelt man salzsaures Wismuthoxyd in eine verdünnte Auflösung von jodsaurem Natron, so entsteht ein kastanienbrauner Niederschlag, der ein basisches Salz zu sein scheint. Ueberoxydirt jodsaures Wismuthoxyd ist ein weiſser, unauflöslicher Niederschlag. Phosphorsaures Wismuthoxyd wird durch Digestion des Oxyds mit Phosphorsäure erhalten. Es giebt, nach Wenzel's Versuchen, theils ein auflösliches, weiſses Pulver, welches vor dem Löthrohr zum undurchsichtigen milchweiſsen

weifsen Glase schmilzt, und welches mit Kohlenpulver geglüht zersetzt wird, theils ein auflösliches Salz, welches man durch Abdampfung krystallisirt erhalten kann. Kohlensaures Wismuthoxyd ist ein weifses, in kohlensäurehaltigem Wasser unauflösliches Pulver. Man erhält es, wenn salpetersaures Wismuthoxyd in eine Auflösung von kohlensaurem Alkali eingetröpfelt wird. Es ist ein basisches Salz. Es wird als Arzeneimittel angewandt. Flufsspathsaures Wismuthoxyd ist in Wasser auflöslich, schlägt sich beim Abdampfen als ein weifses Pulver nieder. Boraxsaures Wismuthoxyd ist in Wasser unauflöslich. Arseniksaures Wismuthoxyd ebenso. In Salpetersäure ist es unauflöslich, aber es wird in Salzsäure aufgelöst. Es ist strengflüssig. Mit Kohlenpulver destillirt, giebt es sublimirtes Arsenik und es bleibt ein etwas arsenikhaltiges Wismuth zurück. Molybdänsaures Wismuthoxyd ist ein hellgelbes, in stärkeren Säuren auflösliches Pulver. Chromsaures Wismuthoxyd ist unauflöslich und hat eine schöne, gelbe Farbe. Essigsaures Wismuthoxyd wird am besten erhalten, wenn eine concentrirte, warme Auflösung von essigsaurem Kali mit einer ähnlichen Auflösung von Wismuth in Salpetersäure gemischt wird. Beim Erkalten schiefst das essigsaure Salz in Schuppen an, die der Boraxsäure ähnlich sind. Das Wismuth löst sich in concentrirtem Essig auf, aber das Salz bleibt sauer und kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Eine Mischung von Essig zu salpetersaurem Wismuthoxyd gemischt, benimmt diesem die Eigenschaft, vom Wasser niedergeschlagen zu werden. Kleesaures und weinsteinsaures Wismuthoxyd schlagen sich beide in durchsichtigen Krystallkörnern nieder. Benzoësaures Wismuthoxyd ist leicht auflöslich, schiefst in weifsen, nadelförmigen Krystallen an, die sich in der Luft nicht verändern, und die in geringer Menge vom Alkohol aufgelöst werden. Bernsteinsaures Wismuthoxyd ist in Wasser auflöslich, schiefst in blättrigen Krystallen an und wird von den Alkalien nicht gefällt. Ameisensaures Wismuthoxyd

ist in Wasser auflöslich und krystallisirt. Gallussaures Wismuthoxyd ist ein gelbes Pulver, welches von starker Salpetersäure aufgelöst wird. Eisenhaltiges blausaures Wismuthoxyd ist ein weißes, etwas gelbliches Pulver, welches sich in überschüssiger Blutlauge auflöst.

Man bedient sich in den Künsten des Wismuths zu verschiedenen leichtflüssigen Mischungen für Löthungen und Abdrücken, und in der Medicin hat man es als basisches salpetersaures und kohlensaures Wismuthoxyd als ein kräftiges, wurmvertreibendes und magenstärkendes Mittel angewandt.

9. Zinn. (*Stannum.*)

Das Zinn ist eins der ältesten Metalle. Es kommt schon in den Büchern Mosis vor. Man erhält es in Europa in England, Deutschland, Böhmen und Ungarn, und außer Europa auf der Insel Banca, auf der Halbinsel Malacca, in Chili und in Mexico. Malacca liefert das reinste, und Cornwall in England das meiste Zinn. Das Zinn kommt selten in Verbindung mit Schwefel vor, meistens immer in Form eines mehr oder weniger reinen Oxyds. Auch hier in Schweden hat man Zinnoxyd gefunden, z. B. bei Finbo in der Nachbarschaft von Fahlun und in der Eisengrube Utö, aber nur in so kleinen Mengen, daß es nur Stuffen für Mineraliensammlungen geliefert hat.

Das Zinnoxyd ist das gewöhnlichste Erz des Zinns; es kommt nur im Urgebirge vor und wird von Arsenik, Wolfram, Antimon, Kupfer und Zink begleitet, welche, wenn sie während der Prozesse zum Ausziehen des Zinns reducirt werden und sich mit dem Zinn mischen, ein weniger reines Zinn geben. In Cornwall kommt Zinn auf zweierlei Weise vor, theils in Gängen im Urgebirge, theils in eigenen Lagern in aufgeschwemmtem Lande. Man findet hier das Zinnoxyd in abgerundeten größeren und kleineren Körnern in einem Lager zusammengehäuft, welches von Thon und gerollten Steinen bedeckt wird. Die-

ses Zinnoxyd, welches offenbar aus seiner ursprünglichen Lage vom Wasser weggespült und durch die Bewegung an den Kanten abgerundet ist, ist auch dadurch von den weichern metallischen Stoffen geschieden worden, die leichter, zu Staub zerrieben, mit dem Wasser weggeführt worden sind. Es ist daher also davon vollkommen frei und giebt das reinste Zinn durch bloſse Reduction mit Holzkohlen in eigenen Oefen, welche den in Schweden beim Kupferprozeſs gebräuchlichen, ähnlich sind. Dieses Erz nennt man in England *Streamtin*, und giebt 65 bis 75 pC. Zinn. — Das aus den Bergen erhaltene Zinnerz muſs durch Pochen und Waschen von der anhängenden Bergart befreit, und darauf geröstet werden, um Schwefel, Arsenik und einen Theil Antimon zu entfernen, wonach es in eigenen Oefen mit Steinkohlen reducirt wird. Das Zinn, welches man bei der ersten Schmelzung erhält, wird aufs Neue in einem Reverberirofen bei gelinder Hitze der sogenannten Saigerung ausgesetzt. Es schmilzt dabei zuerst das reine Zinn und flieſst von einer schwerflüssigeren Verbindung von Zinn mit Kupfer, Arsenik, Eisen und Antimon ab. Dieses Ausflieſsende wird in England *common grain-tin* genannt. Das Rückständige wird darauf niedergeschmolzen und bildet das Blockzinn (*ordinary-tin*). Das sogenannte *grain-tin* wird meistens in England selbst verbraucht, und die unreinen Arten sind die im Handel gewöhnlichsten. Malacca-Zinn wird für eben so gut wie Englisches *grain-tin* gehalten, aber das von Deutschland kommende Zinn ist immer von demselben Gehalt wie das *ordinary-tin* der Engländer *).

*) Da das im Handel vorkommende Zinn theils durch die Bereitung, theils durch Verfälschung oft mit einer solchen Menge fremder Metalle verunreinigt ist, daſs es dadurch für verschiedene Zwecke weniger anwendbar wird, so ist es manchmal nützlich, das reine vom unreinen unterscheiden zu können, um so mehr, da die Stempel oft falsch sind. Vauquelin giebt folgende Methode an: Reines Zinn ist silberweiſs; zieht es ins Blaue oder Graue, so enthält es Kupfer, Blei, Eisen oder Antimon. Ein Gehalt von Arsenik macht es weiſser,

Das reine Zinn hat eine silberweiſse Farbe, ist sehr weich und geschmeidig, so daſs es zu dünnen Blättern, von $\frac{1}{1000}$ Zoll Dicke und darunter, ausgeschlagen werden kann, welche unter dem Namen Zinnfolie oder Stanniol zum Belegen der Spiegel angewandt wird. Es giebt, wenn man es biegt, einen eigenen Laut, welcher von einem Zerreiſsen des Zusammenhangs zwischen seinen Theilen herrührt; und dieser Umstand macht, daſs das Zinn, zum Drath gezogen, sehr spröde ist, und daſs ein Drath von $\frac{1}{13}$ Zoll Durchmesser nicht mehr als 31 Pfund tragen kann. Wird das Zinn gebogen oder gerieben, so giebt es einen eigenen Geruch, welcher bisweilen lange an den Fingern festsitzt. Sein specifisches Gewicht ist 7,291, nach dem Auswalzen 7,299, und es ist im Allgemeinen um so leichter, je reiner es ist. Es hat auſserdem die Eigenschaft, daſs, wenn man es mit einigen anderen schwereren

aber zugleich härter. Bei der Biegung des reinen Zinns entsteht ein starker, einzelner Laut, da hingegen bei dem unreinen Zinn der Laut schwach ist und sich schnell wiederholt, woran Einmischungen von Blei und Kupfer besonders erkannt werden. Schneidet man ein Stück Zinn zur Hälfte ab und zerbricht es darauf, indem es hin und her gebogen wird, so verlängert sich das reine Zinn im Bruch, die Bruchflächen endigen sich in einer Spitze, haben eine matte weiſse Farbe und ein weiches moosähnliches Ansehen. Blei, Kupfer und Eisen machen das Zinn leichter zerbrechlich und geben ihm einen grauen, körnigen Bruch. Eine der leichteren und sicherern Methoden, ein reines Zinn zu erkennen, ist es zu schmelzen und zu einer platten Scheibe in eine Form von Stein oder Metall auszugieſsen. Ist das Zinn rein, so ist seine Oberfläche polirt und gleichsam amalgamirt; enthielt es aber Kupfer, Blei oder Eisen, so hat die Oberfläche eine matte, weiſse Farbe mit noch matteren Flecken, die eine anfangende Krystallisation anzeigen. Um zu erkennen, welche fremde Metalle das Zinn enthält, löst man es in Salzsäure auf. Setzt es braune Flocken ab, so enthält es Arsenik. Wenn die Auflösung des Zinns in Königswasser mit Blutlauge einen weiſsen Niederschlag giebt, so ist das Zinn rein. Ein blauer Niederschlag zeigt Eisen an, ein purpurfarbener Kupfer, und ein veilchenblauer sowohl Eisen als Kupfer. Ein Niederschlag mit schwefelsaurem Natron zeigt Blei an.

Metallen zusammenschmilzt, das Gemenge nachher ein gröſseres eigenthümliches Gewicht als dasjenige des schwereren Metalls erhält. Das Zinn schmilzt, nach Creightons Versuchen, bei + 228°, aber einmal geschmolzen, läſst es sich zu 225½° abkühlen, ehe es zu erstarren anfängt, in welchem Fall es auf einmal auf 228° steigt und unter langsamer Abkühlung unregelmäſsig anschieſst. In einer sehr starken Hitze wird es langsam verflüchtigt.

Das Zinn verbindet sich leicht mit Sauerstoff. Es wird in Schwefelsäure und Salzsäure mit Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst, obgleich die Auflösung nur langsam geschieht und eine gewisse Concentrirung der Säuren erfordert. Es wird auch durch die Verwandtschaft seiner Oxyde zu den Alkalien aufgelöst, wenn man es mit Lauge digerirt. In der gewöhnlichen Temperatur der Luft hält es sich lange unverändert, aber es bekommt mit der Zeit eine mattere Farbe und einen Stich ins Gelbe, welches ein anfangendes Anlaufen mit Regenbogenfarben zu sein scheint. Wird das Zinn zum Schmelzen erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten, so überzieht es sich mit einem aschgrauen Häutchen, welches nach der Abkühlung mit Regenbogenfarben spielt, und welches, wenn man sich zu dem Versuch der Zinnfolie bedient hat, gröſstentheils aus metallischem Zinn, mit einem äuſserst dünnen Häutchen von Zinnoxydul überzogen, besteht. Wenn man Zinn bei unvollkommenem Zutritt der Luft schmilzt, nehmen oft groſse Stücke seiner Oberfläche eine goldgelbe Farbe an, als wären sie vergoldet, welches vermuthlich dasselbe oxydulirte Häutchen in seinem äuſsersten Grade von Dünne ist. Bei einer noch höheren Temperatur wird das graue Zinnoxyd weiſs gebrannt und giebt ein weiſsgraues Pulver, welches man Zinnasche nennt. In einer sehr hohen Temperatur entzündet sich das Zinn und brennt wie Antimon, wobei ein weiſses Zinnoxyd sublimirt wird. Erhitzt man ein wenig Zinn in der Reductionsflamme vor dem Löthrohr auf Kohle, bis es zum Weiſsglühen kommt, und läſst dann die brennende Kugel schnell auf den Boden oder auf einen Bogen Papier fallen, dessen Kanten

man aufwärts gebogen hat, so zertheilt es sich in viele kleinere Kugeln, die mit einem sehr klaren Lichte brennen, und mit einer hüpfenden Bewegung einige Augenblicke herumlaufen. Dieses kleine Feuerwerk ist sehr schön. Das Zinn zersetzt Wasser bei starker Glühhitze, entwickelt Wasserstoffgas, und wird in Zinnoxydul verwandelt.

Vom Zinn kennen wir zwei Oxydationsstufen: Oxydul und Oxyd. *a)* Das Zinnoxydul bildet sich theils bei der Oxydation des Zinns bei niedrigeren Graden von Hitze, theils wenn es zu seiner Auflösung in Schwefelsäure oder Salzsäure auf Kosten des Wassers oxydirt wird. Um ein reines Zinnoxydul zu erhalten, löst man Zinn in concentrirter Salzsäure zur vollen Sättigung auf, und schlägt die Auflösung mit kohlensaurem Kali nieder. Der erhaltene Niederschlag wird aufs Filtrum genommen, und mit lauwarmen Wasser wohl gewaschen, die Flüssigkeit ausgepreſst und der Rückstand bei einer Wärme getrocknet, die + 80° nicht übersteigen darf. Man erhält ein weiſses Pulver, welches das Hydrat des Zinnoxyduls ist, und welches nicht die geringste Spur von Kohlensäure zurückhält. Das Pulver wird in eine kleine gläserne Retorte gelegt, die bis zum Halse davon gefüllt sein muſs, und worin man, zum Verjagen des Sauerstoffs, Wasserstoffgas oder kohlensaures Gas einführt, und die man an eine mit demselben Gase gefüllte kleine Vorlage paſst. Man erhitzt das Oxydulhydrat in der Retorte zum Glühen, wobei Wasser in die Vorlage überdestillirt, und ein schwarzes Pulver in der Retorte zurückbleibt, welches Zinnoxydul ist. Wird dieses Pulver herausgenommen und fein gerieben, so erhält es eine hellere Farbe, aus grau, grün und braun zusammengesetzt. In trockener Luft wird es nicht verändert, aber wenn es in offener Luft von einem glühenden Körper getroffen wird, z. B. dem Funken eines Feuerstahls, so entzündet es sich, brennt mit sehr groſser Intensität und stöſst eine kleine Menge eines weiſsen Rauches aus, wobei es, mit weiſser Farbe, zum Oxyd verwandelt wird. Sogar das Hydrat des Oxyduls kann

in der Flamme des Lichts angezündet werden und fährt darauf fort, wie brennender Feuerschwamm zu verglimmen, aber mit weniger lebhafter Feuererscheinung als das wasserfreie Oxydul. Das Zinnoxydul wird ohne Aufbrausen in den Säuren aufgelöst. Das Hydrat löst sich leichter als das geglühte Oxydul auf. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt und zum schwarzen Oxydulpulver verwandelt, welches, in der Flüssigkeit gelassen, sich sehr langsam oxydirt und heller wird. Das Zinnoxydul wird von kaustischem Kali und Natron aufgelöst, aber die Auflösung wird mit der Zeit zerlegt, setzt Zinn ab und enthält Zinnoxyd in Verbindung mit dem Alkali. Das Zinnoxydul besteht aus 88,03 Th. Zinn und 11,97 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Zinn nehmen 13,6 Th. Sauerstoff auf.

b) Das Zinnoxyd kann durch mehrere verschiedene Wege erhalten werden, und ist, nach den verschiedenen Methoden seiner Darstellung, nicht allein im äufseren Ansehen, sondern auch in seinen chemischen Eigenschaften verschieden, wodurch ich veranlaſst wurde, es einige Zeit als zwei verschiedene Oxydationsstufen zu betrachten. Es kommt in der Natur ziemlich rein und beinahe immer krystallisirt vor, ist entweder gelbbraun oder dunkelbraun und beinahe schwarz von Farbe, und enthält ein wenig Eisenoxydul und Manganoxydul. Es ist in Säuren unauflöslich, wenn es nicht vorher mit Alkali geglüht wird.

Durch Kunst wird das Zinnoxyd auf folgende Art erhalten:

a) Man digerirt reines metallisches Zinn mit Salpetersäure, wovon das Zinn oxydirt und in ein weiſses Oxyd verwandelt wird, welches nicht im geringsten in der Säure auflöslich ist, und welches so lange gewaschen wird, als noch das durchgehende Wasser etwas freie Säure enthält. Dieses Oxyd bildet nach dem Trocknen ein weiſses Pulver, welches ein angefeuchtetes Lackmuspapier, worauf es gelegt wird, röthet und wenn es destillirt wird, 11 pC. reines Wasser giebt. Es bleibt hierbei ein dunkles Oxyd zurück, welches nach dem Abkühlen hellgelblich wird,

und, nach dem Glühen, auf dem nassen Wege eben so unauflöslich ist als das in der Natur vorkommende.

b) Wenn Zinnfeilspähne oder ein feingeriebenes Zinnamalgama mit 3 bis 4 Mal seines Gewichts rothen Quecksilberoxyd gemischt und in einer Retorte destillirt werden, so erhält man Quecksilber in metallischer Form, und es bleibt Zinnoxyd von weißer Farbe in der Retorte zurück, das aber übrigens an Zusammensetzung und Eigenschaften dem vorhergehenden ganz gleich ist. Man erhält es auch, wenn das Gold aus geglühetem Goldpurpur mit Königswasser ausgezogen wird.

c) Wenn rauchendes salzsaures Zinnoxyd (*Spiritus Libavii*), dessen Bereitung ich unter den Salzen anführen werde, in Wasser aufgelöst und mit kaustischem Alkali gefällt wird, so erhält man eine gelatinöse Masse, die nach dem Trocknen weiß bleibt, wie kleine Stücke Glas aussieht, gefeuchtetes Lackmuspapier röthet, und durch Glühen gelb und unauflöslich wird. Sie ist dunkel, so lange sie heiß ist; wird aber während des Abdampfens braun, roth und endlich gelb. Im geglüheten Zustande ist sie auf dem nassen Wege unauflöslich. Das mit Salpetersäure bereitete Oxyd hat Eigenschaften, die man bei dem mit einem Alkali, z. B. Ammoniak, aus *Spiritus Libavii* erhaltenen, nicht findet, welches mich veranlaßte, eine Zeit das Letztere als eine niedrigere Oxydationsstufe anzusehen. Da ähnliche abweichende chemische Eigenschaften bei Körpern, die von den nämlichen Bestandtheilen in derselben Proportion verbunden sind, alle Aufmerksamkeit verdienen, so werde ich ihre wesentlichsten Verschiedenheiten hier darlegen.

Das Oxyd durch Salpetersäure.	Das Oxyd von *Spiritus Libavii.*
Wird nicht in Salpetersäure aufgelöst, nicht einmal, nachdem das Oxyd vorher mit Ammoniak behandelt worden ist.	Wird in noch feuchtem Zustande bis zu dem Grade in Salpetersäure aufgelöst, daß die Flüssigkeit einen zusammenziehenden Geschmack erhält. Die Auflösung setzt

Das Oxyd durch Salpetersäure.	Das Oxyd von *Spiritus Libavii.*
	nach und nach Zinnoxyd in gelatinösen Klumpen ab und coagulirt sich, wenn es zu + 50° erwärmt wird. Setzt man salpetersaures Ammoniak zu, so bleibt die Flüssigkeit klar in dem gewöhnlichen Wärmegrade der Luft. Behandelt man das durch Erhitzen niedergeschlagene Oxyd zuerst mit Ammoniak und dann mit Salpetersäure, so wird es wieder aufgelöst.
Wird nicht in Schwefelsäure aufgelöst, auch wenn sie concentrirt ist. Aber das Unaufgelöste hat Schwefelsäure aufgenommen, ist aufgeschwollen und gelblich. Wasser zieht wieder die Säure aus.	Löst sich in Schwefelsäure auf, auch wenn sie verdünnt ist. Die Auflösung wird durch Kochen nicht niedergeschlagen.
Wird beinahe gar nicht von Salzsäure aufgelöst, aber verbindet sich damit zu einem in der überschüssigen Salzsäure unauflöslichen Salze. Wenn die Säure abgegossen, und das Unaufgelöste mit ein wenig Wasser gewaschen wird, so löst es sich nachher in zugegossenem, reinem Wasser auf; aber es wird wieder niedergeschlagen, wenn man es mit Salzsäure versetzt. Es löst sich wieder in Wasser auf, wenn die freie Säure abgegossen	Wird in Salzsäure leicht aufgelöst und schlägt sich von einem Ueberschuſs an Säure nicht nieder. Die Auflösung bleibt beim Kochen klar. Eben so verhält es sich, wenn das Oxyd erst in Salpetersäure aufgelöst gewesen, durch Wärme daraus abgeschieden und darauf in Salzsäure aufgelöst war. *Spiritus Libavii* läſst sich in allen Proportionen mit Salzsäure mischen, ohne niedergeschlagen zu werden, und wenn ein geringer Ueber-

Das Oxyd durch Salpetersäure.	Das Oxyd von *Spiritus Libavii.*
wird. Erhitzt man die Auflösung in Wasser zum Kochen, so schlägt sich das Oxyd nieder, und wenn die Auflösung concentrirt war, so gesteht sie wie Eiweifs.	schufs von Säure zu seiner Mischung mit Wasser gesetzt wird, bleibt es beim Kochen klar und unverändert.

Das Zinnoxyd in diesen verschiedenen Zuständen läfst sich sowohl von kohlensauren, als von kaustischen Alkalien auflösen, und wenn es von Säuren wieder niedergeschlagen wird, so behält es dieselben Eigenschaften wie vor der Auflösung in Alkali; es kann also auf diese Art von der Verbindung mit Säuren zu der mit Alkali gebracht und wieder zurückgebracht werden, ohne die anfangs von der Bereitungsart erhaltenen Eigenschaften zu verändern. Man würde wohl dadurch zu der Vermuthung geleitet werden können, dafs diese beiden Modificationen eine verschiedene Zusammensetzung hätten, weil sie zwei verschiedene Salzbasen auszumachen scheinen; aber aufserdem, dafs analytische Versuche des *Spiritus Libavii* gezeigt haben, dafs das Oxyd darin dieselbe Quantität Sauerstoff enthält, wie das durch Salpetersäure bereitete, so kann man letzteres in ersteres verwandeln, wenn es mit concentrirter Salzsäure gemischt und destillirt wird. Es geht zuerst ein saures Wasser über und dann kommt wasserhaltiger *Spiritus Libavii*, und es bleibt ein Theil des Oxyds, mit Salzsäure verbunden, in der Retorte zurück, welches jedoch seine vorige Modification behält. Auch durch Glühen mit kaustischem Alkali wird das Zinnoxyd zu derselben Modification zurückgeführt, die sie im *Spiritus Libavii* hat. Dagegen können dem Oxyd aus *Spiritus Libavii* dieselben Eigenschaften gegeben werden, als das mit Salpetersäure bereitete, wenn *Spiritus Libavii*, mit ein wenig Wasser versetzt, mit Salpetersäure gemischt und digerirt wird. Es schlägt sich dabei, je nachdem die Säure concentrirt wird, das Zinnoxyd mit seinen veränderten Eigenschaften, mit Salzsäure verbunden, nieder.

Dasselbe geschieht auch, wenn Zinn in Königswasser, welches grofsen Ueberschufs von Salpetersäure hat, aufgelöst wird.

Das Zinnoxyd verhält sich zu den Salzbasen wie eine sehr schwache Säure, und obgleich ich in diesen Verbindungen keinen Unterschied, nach den zwei erwähnten verschiedenen Zuständen des Oxyds, kenne, kann jedoch die Modification, worin das Oxyd in diesen Salzen sich befindet, leicht durch Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure entdeckt werden, die im ersten Fall sowohl die Basis als das Zinnoxyd auflöst, aber im zweiten die Basis auflöst und das Zinnoxyd hinterläfst. Wenn das mit Salpetersäure behandelte Zinnoxyd, nach völligem Auswaschen, mit einer Lauge von kaustischem Kali übergossen und eine Weile digerirt wird, so löst sich viel Zinnoxyd auf, und wenn die Auflösung zur Syrupsconsistenz abgedampft wird, setzt sie kleine, körnige, weifse Krystalle ab, deren quantitative Zusammensetzung noch nicht bestimmt ist. In der Auflösung von Zinnoxyd in kaustischem Kali, giebt Alkohol einen weifsen Niederschlag; dieser ist saures zinnsaures Kali.

Wird das Kali mit viel Wasser verdünnt und mit dem Hydrat des Oxyds, so lange als sich noch etwas auflöst, gekocht, so erhält man eine Flüssigkeit, die, wenn sie sich geklärt hat, im Durchsehen dunkelgelb und durch Reflection bläulichweifs und opalisirend ist. 1 Th. Kali kann darin 16 Th. Zinnoxyd aufnehmen. Dampft man diese Auflösung ab, so bildet sie eine Gallerte, die zu einer dunkelgelben, in Wasser wieder auflöslichen Masse langsam eintrocknet. Wird diese Masse bis zum Glühen erhitzt, so scheidet sich das Zinnoxyd gröfstentheils vom Kali ab, wird gelb, unauflöslich, und Wasser zieht Kali mit einer geringen Quantität Oxyd aus. Man mufs das Oxyd jetzt mit einer gröfseren Menge Kali glühen, um es auf dem nassen Wege wieder auflöslich zu machen. Kohlensaures Kali löst das Hydrat des Zinnoxyds auf, aber so, dafs wenn das Hydrat damit übergossen wird, sich das Oxyd mit Kali verbindet, ohne dafs die Verbin-

dung von der alkalischen Flüssigkeit aufgenommen wird. Gieſst man diese ab, wäscht das Oxyd mit ein wenig reinem Wasser und übergieſst es darauf mit einer gröſseren Menge reinem Wasser, so wird es zur emulsionsähnlichen Flüssigkeit aufgelöst, welche durch Zusatz von kohlensaurem Kali wieder niedergeschlagen wird. Dieser Umstand macht, daſs Zinnoxyd, welches mit kohlensaurem Alkali aus seinen Verbindungen niedergeschlagen ist, gewöhnlich während des Waschens, wenn reines Wasser zukommt, milchicht durchs Filtrum geht, so wie wir gesehen haben, daſs es mit dem Titanoxyd geschieht. Bei analytischen Untersuchungen macht dieses viele Schwierigkeit. Ich habe dann das Zinnoxyd mit basischem bernsteinsauren Ammoniak niedergeschlagen, wobei es völlig unauflöslich wird. Diese Wirkung der kohlensauren Alkalien beruht darauf, daſs das Zinnoxyd eine geringe Menge der ersteren in Bicarbonate verwandelt, und eine in der Form von Emulsion im Wasser auflösliche Verbindung bildet. — Das Zinnoxyd verhält sich gegen Natron auf dieselbe Weise, wie es sich gegen Kali verhält. Sein Verhalten zum Ammoniak ist beinahe dasselbe. Wenn eine Auflösung von zinnsaurem Kali mit salzsaurem Ammoniak gemischt wird, so entsteht ein in reinem Wasser auflöslicher Niederschlag, der zinnsaures Ammoniak ist. Diese Auflösung wird von zugegossenem kaustischen Ammoniak wieder niedergeschlagen. Wird eine Auflösung von zinnsaurem Ammoniak in offener Luft sich selbst überlassen, so wird es nach einigen Tagen schwerflüssig wie Gummiwasser, bleibt aber klar. Im Allgemeinen werden alle gesättigten Auflösungen von Zinnoxyd in Alkali, nachdem sie eine Zeit aufbewahrt worden sind, gallertartig und halbsteif. Versucht man dann sie zu filtriren, so geht das Zinnoxyd wie eine Emulsion durchs Filtrum, und die Flüssigkeit fängt nach einigen Tagen wieder an zu gelatiniren.

Aus einer Auflösung von zinnsaurem Kali schlägt Baryt-, Strontian- und Kalkwasser weiſse Verbindungen von zinnsauren Erdarten nieder, die ohne Auf-

brausen aufgelöst, oder von Säuren zerlegt werden. Zinnsaures Alkali, mit Auflösungen von Erden und Metalloxyden gemischt, schlägt zinnsaure unauflösliche Salze, in demselben Sättigungszustande wie derjenige des alkalischen Salzes, nieder, welche bisher wenig untersucht worden sind, aber die oft bei der Analyse zinnhaltiger Stoffe gebildet werden und die Untersuchung erschweren. Die zinnsauren Salze zeichnen sich alle dadurch aus, daſs sie beim Glühen so zerstört werden, daſs der gröſsere Theil des Zinnoxyds in eine Art von chemischer Indifferenz übergeht und die Base verläſst, die nur eine geringe Menge Zinnoxyd behält. Hat die Base Gelegenheit, Kohlensäure aufzunehmen, so verläſst sie das Zinnoxyd gänzlich. Das Zinnoxyd besteht aus 78,67 Th. Zinn und 21,33 Th. Sauerstoff, oder aus 100 Th. Metall und 27,2 Th. Sauerstoff. Seine Sättigungscapacität als Säure hat noch nicht mit Sicherheit bestimmt werden können. In dem Niederschlage, welcher von Barytwasser aus zinnsaurem Kali erhalten wird, enthält das Zinnoxyd 8 Mal so viel Sauerstoff als die Baryterde, wonach sie also 2,666 sein würde. Es ist jedoch zu glauben, daſs es in mehr gesättigten Verbindungen doppelt so groſs ist oder 5,333.

Das Zinnoxyd wird in technischer Hinsicht angewandt, theils zum weiſsen Glase, welches den Namen Email, Schmelz, hat, und welches ich bereits im 1. Theil S. 416. angeführt habe, theils als Polirpulver für Sachen, die aus harten Stoffen gearbeitet sind, wozu es auf die Art bereitet wird, daſs man das Zinn in offener Luft schmilzt, das dadurch gewonnene Oxyd in einer Muffel während mehrerer Stunden glüht, bis es beinahe weiſs geworden ist, und es darauf pulvert und schlämmt.

Das Zinn verbindet sich mit Schwefel in drei bekannten Verhältnissen. Die Verbindung in Minimum geschieht leicht, obgleich dazu eine Temperatur erfordert wird, die den gröſsten Theil des Schwefels verjagt, wodurch eine völlig gesättigte Verbindung nicht ohne Umwege gewonnen werden kann. Im Augenblick der Ver-

bindung kommt die Masse zum Glühen. Das Schwefelzinn wird in reinem Zinn aufgelöst, und, wie es scheint, in allen Verhältnissen. Um eine neutrale Verbindung zu gewinnen, mufs man das nach der ersten Zusammenschmelzung erhaltene Schwefelzinn pulverisiren, aufs Neue mit einem gleichen Gewicht Schwefel mischen, und in einem Destillationsapparate zu glühendem Flufs erhitzen. Man erhält dann eine geflossene, metallische, blaugraue und strahlig krystallisirte Masse, die Schwefelzinn in Minimum ist. Es wird ohne Rückstand in concentrirter Salzsäure aufgelöst, und das sich dabei entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird von kaustischem Kali vollkommen absorbirt. Auf dem nassen Wege erhält man diese Verbindung, wenn Zinnoxydulsalze mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden. Das Schwefelzinn besteht aus 20,99 Th. Schwefel und 79,01 Th. Zinn.

Die zweite Schwefelungsstufe des Zinns wird erhalten, wenn das Vorhergehende, zu feinem Pulver gerieben, mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts gepulvertem Schwefel gemischt und destillirt wird, bis dafs bei einer dunkelen Rothglühhitze kein Schwefel mehr überdestillirt. Es bleibt eine dunkelgraugelbe, metallisch glänzende Masse in der Retorte zurück, die, mit einem harten Körper gerieben, einen glänzenden Strich giebt. Es kann durch erneuerte Umschmelzung mit mehr Schwefel nicht auf eine höhere Schwefelungsstufe gebracht werden. Das Schwefelzinn in Minimum gewinnt bei dieser Operation $10\frac{1}{2}$ pC. im Gewicht; das Metall nimmt also darin noch $\frac{1}{2}$ Mal so viel Schwefel auf, und dieses Schwefelzinn besteht aus 70,9 Th. Zinn und 29,1 Theil Schwefel. In Digestion mit concentrirter Salzsäure giebt es Schwefelwasserstoff und erhält eine höhere gelbe Farbe, wobei $\frac{1}{4}$ des Zinns aufgelöst wird, und die übrigen $\frac{3}{4}$ in Maximum geschwefelt zurückbleiben. In strengem Feuer wird es zum Schwefelmetall in Minimum reducirt und giebt $\frac{1}{3}$ seines Schwefels ab.

Schwefelzinn in Maximum erhält man theils auf dem nassen, theils auf dem trocknen Wege. Auf dem

nassen Wege wird es erhalten, sowohl wenn die intermediäre Schwefelungsstufe, wie so eben erwähnt ist, mit Salzsäure behandelt, oder wenn Zinnoxydhydrat in Hydrothionalkali aufgelöst und daraus mit Salzsäure niedergeschlagen, oder wenn salzsaures Zinnoxyd mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Der Niederschlag ist schmutziggelb, voluminös, und, wenn die Flüssigkeit nicht viel freie Säure enthält, schwer auszuwaschen. Nach dem Trocknen bildet er harte, dunkelgelbe, im Bruch glasige Stücke, die viel Wasser zurückhalten. Bei der Destillation decrepitiren sie, und geben auf einmal ihren Ueberschuſs von Schwefel und ihr Wasser ab, und verwandeln sich, wenn die Hitze nicht bis zu starkem Glühen geht, zur intermediären Schwefelungsstufe. — Wenn Schwefelzinn in Maximum auf dem trockenen Wege bereitet wird, erhält es den Namen Musiv-Gold, *Aurum Musivum* oder *Mosaicum.*

Das Musivgold ist ein Gegenstand der Aufmerksamkeit der Alchemisten gewesen, man hat also viel damit gearbeitet. Die gewöhnliche Vorschrift zu seiner Bereitung ist folgende: 12 Th. reines Zinn werden mit 6 Th. Quecksilber amalgamirt, und in einem gläsernen Mörser mit 7 Th. Schwefelblüthe und 6 Th. Salmiak zusammen gerieben, wonach die Masse in einen gläsernen Kolben gelegt wird, welcher im Sandbade langsam erhitzt wird, bis keine weiſse, nach Schwefelwasserstoffgas riechende Dämpfe sich mehr zeigen. Darauf wird die Hitze bis zum dunklen Rothglühen verstärkt, wobei Zinnober und salzsaures Zinnoxydul sich sublimiren. Das Musivgold bleibt am Boden, in Form einer goldglänzenden, schuppigen Masse zurück. Das Quecksilber dient bei dieser Operation dazu, das Zinn leichtflüssiger zu machen und seine Verbindung mit dem Schwefel zu befördern; und die Anwesenheit des Salmiaks hindert die hohe Temperatur, welche durch die Schwefelung entsteht, und die das Zinn sogleich zum Minimum des Schwefelgehalts reduciren würde, welches jetzt durch Anwesenheit dieses flüchtigen Stoffes zwischen den kleinsten Theilen des Metalls

und des Schwefels verhindert wird. Der Salmiak scheint dadurch zu dieser Präparation ganz unentbehrlich zu sein. Daher erhält man auch Musivgold aus in Minimum geschwefeltem Zinn, welches mit Schwefel und Salmiak gemischt und erhitzt wird. Man erhält es ebenfalls aus Zinnoxyd, welches man mit Schwefel und Salmiak erhitzt, wobei schweflichtsaures Gas sich entwickelt. Ohne Salmiak erhält man nur die mittlere Schwefelungsstufe. Das Musivgold, wenn seine Darstellung völlig gelungen, ist goldgelb und bildet halbdurchsichtige, glänzende Schuppen, die im Anfühlen weich sind und sich über die Haut mit Leichtigkeit ausstreichen lassen. Von andern Säuren als oxydirter Salzsäure und Königswasser wird es nicht aufgelöst; aber es löst sich im Kochen mit kaustischem Kali auf, welches mit Schwefelzinn in Minimum nicht geschieht. Während der Auflösung oxydirt sich das Zinn auf Kosten des Wassers oder des Kali's und sein Schwefel verbindet sich mit dem Wasserstoff oder dem Kalium, so daſs die Auflösung aus zinnsaurem Kali, Schwefelkalium (oder basischem Hydrothionkali) und Schwefelzinn besteht. $\frac{1}{3}$ vom Kali verbindet sich mit dem Zinnoxyd und $\frac{2}{3}$ davon werden vom Zinn reducirt und geschwefelt, und lösen eine Quantität Musivgold auf, die doppelt so viel Schwefel als das neugebildete Schwefelkalium enthält. Wenn die Auflösung durch kaustisches Kali geschieht, enthält sie zugleich so viel zinnsaures Kali, als zum Hervorbringen des Schwefelkaliums gebildet werden muſste. Die Auflösung ist gelb, aber weniger gefärbt als das im Maximum geschwefelte Kalium. Es ist in Alkohol schwerauflöslich und wird daher davon gefällt in der Form eines dicken, gelben Syrups. Durch doppelte Zersetzung bekommt man mit den neutralen Erd- und Metallsalzen analoge Verbindungen des Musivgoldes mit den dabei gebildeten elektropositiveren Schwefelmetallen. Die mit den Radikalen der Erden sind nicht ganz in Wasser auflöslich. Wenn Musivgold, besonders das auf dem nassen Wege bereitete, mit Hydrothionkali digerirt wird, so wird die Hälfte des Schwefelwasserstoffs ausgejagt, und

es

es entsteht die eben erwähnte Verbindung. Wird diese mit einem Ueberschufs von feingeriebenem, auf dem nassen Wege bereiteten, und in Maximum geschwefeltem Zinn digerirt, so nimmt Kalium Schwefel davon auf und es scheidet sich Zinn aus, wodurch die intermediäre Schwefelungsstufe entsteht, und die Farbe ins Leberbraune übergeht. Wird diese darauf mit kaustischem Kali übergossen, so wird sie schwarz, es löst sich Musivgold auf, und es bleibt Schwefelzinn in Minimum zurück. Musivgold kann die Rothglühhitze nicht vertragen, ohne zersetzt zu werden. Setzt man es einer sehr langsam erhöheten Temperatur aus und bricht die Operation ab, ehe alles zersetzt ist, so erhält man am Boden Schwefelzinn in Minimum, in der Form einer dunkeln, bleigrauen, blasigen Masse. Ueber dieser liegt eine $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Linie dicke Lage der intermediären Schwefelungsstufe, und die oberste Schicht wird von unzersetztem Musivgolde gebildet. Die Dünne der mittelsten Lage zeigt an, dafs diese eine unbedeutend höhere Temperatur als das Musivgold ertragen kann. Es sublimirt sich Schwefel, und wenn das Musivgold, wie es bisweilen geschieht, nicht recht rein gewesen ist, erhält man zugleich ein Wenig Zinnober. Das Zinn nimmt im Musivgolde doppelt so viel Schwefel auf, als das in Minimum geschwefelte; es besteht aus 64,63 Th. Zinn und 35,37 Th. Schwefel. Man bedient sich des Musivgoldes theils zum Bronziren und zur Goldfarbe auf Holz, theils als eine Belegung der Kissen auf Elektrisirmaschinen, um die Elektricität zu vermehren.

Mit Phosphor kann das Zinn leicht auf die Weise, wie ich es bei andern Metallen angeführt habe, verbunden werden. Phosphorzinn ist silberweifs, weich, läfst sich hämmern und mit dem Messer schneiden, krystallisirt während der Abkühlung, und hat eine blättrige Textur. Wirft man Feilspähne davon auf glühende Kohlen, so entzünden sie sich und der Phosphor verbrennt mit Flamme. Es enthält, nach Pelletier, 15 pC. Phosphor.

Ob Zinn mit Kohlenstoff oder mit Wasserstoff verbunden werden kann, ist noch unbekannt. Der Metall-

gehalt, der in dem Wasserstoffgas gefunden ist, das aus einer Auflösung von Zinn in Salzsäure entbunden wird, ist immer Arsenik gewesen.

Die meisten geschmeidigen Metalle werden durch Zusatz von Zinn spröde und weniger geschmeidig; man nannte deswegen vormals das Zinn *Diabolus metallorum*. Zinn verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium. Die erhaltenen Verbindungen sind weniger leichtflüssig als Zinn, und die Kaliumverbindung entzündet sich leicht in der Luft, wenn sie mehr als $\frac{1}{5}$ Kalium enthält. Selenium und Zinn schmelzen mit Feuererscheinung leicht zusammen. Das Zinn bildet dann eine angeschwollene Masse von grauer Farbe mit starkem, metallischem Glanz, besonders an den Stellen, die an dem Glasgefäfse gelegen hatten, oder wenn sie mit dem Polirstahl gerieben werden. Beim Rösten wird es leicht zersetzt; es verdampft Selenium, und Zinnoxyd bleibt zurück. Man erhält Selenzinn in Maximum, wenn salzsaures Zinnoxyd mit Selenwasserstoff gefällt wird. Arsenik und Zinn geben eine Metallmasse, die weifser, härter und klingender als reines Zinn ist. Ein Gemenge von 15 Th. Zinn und 1 Th. Arsenik krystallisirt in breiten Blättern wie Wismuth. Es ist schwerflüssiger als Zinn, und wird durch Schmelzen in offener Luft zersetzt, wobei Arsenik verflüchtigt wird. Die Verbindung wird mit Entwickelung von Arsenikwasserstoffgas in concentrirter Salzsäure aufgelöst. Die Verbindung des Zinns mit Molybdän ist ein unschmelzbares Pulver. Mit Wolfram giebt es eine hellbraune, poröse und etwas streckbare Mischung. Zinn mit Antimon giebt ein weifses, hartes und klingendes Gemenge. Man soll es zu den Platten, worauf Noten gravirt werden, gebrauchen. Das Pewter der Engländer (das Zinn, welches zu Trinkgefäfsen verarbeitet wird) enthält $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Antimon. Das schönste Pewter soll bestehen aus: 100 Th. Zinn, 8 Th. Antimon, 1 Th. Wismuth und 4 Th. Kupfer. Ist es frei von Blei, so behält es sehr gut seinen Glanz. Das Blei vermindert bedeutend die Geschmeidigkeit des Pewters. 1 Th. Antimon mit 3 Th. Zinn kann geschmie-

det werden, bekommt aber Risse an den Kanten. Wenn dem Zinn Antimon beigemischt ist, das bei der Auflösung in Salpetersäure mit dem Zinn unaufgelöst zurückbleibt, so kann man die Anwesenheit und Quantität desselben nach einer Methode von Chaudet sehr gut bestimmen, die darin besteht, dafs man das Zinn mit concentrirter Salzsäure digerirt; da aber 1 Th. Antimon 3 Th. Zinn gegen die Einwirkung der Säure schützt, so mufs die Legirung höchstens $\frac{1}{20}$ Antimon halten; sie wird also zuerst mit so viel reinem Zinn zusammengeschmolzen, dafs sie nur diese Proportion oder weniger enthält. Das Zinn wird dann in der Salzsäure aufgelöst und läfst Antimon, in Form eines schwarzen, metallischen Pulvers, zurück. — Mit Tellur schmilzt das Zinn leicht zusammen. Die Verbindung ist nicht untersucht. Die Verbindungen des Zinns mit den edelen Metallen sind schon beschrieben worden. Mit Quecksilber giebt Zinn ein Amalgama. 3 Th. Quecksilber und 1 Th. Zinn geben cubische Krystalle. Man bedient sich des Zinnamalgams zur Belegung von Spiegeln. Dieses geschieht folgendermafsen: Man macht eine kleine Erhöhung um die Kanten des Glases und legt es auf einen glatten, horizontal gestellten Tisch oder eine steinerne Scheibe, reinigt die Oberfläche des Glases aufs genaueste, und reibt sie mit ein wenig Zinnamalgama und einem ledernen Lappen, um allen Staub fortzunehmen. Sie wird darauf mit Stanniol bedeckt, welches mit so viel Quecksilber übergossen wird, dafs es gerade so hoch steht, wie die erhöheten Kanten um die Scheibe, worauf man es eine Zeit liegen läfst. Der Spiegel wird darauf einige Tage in perpendikulärer Richtung gestellt, damit alles überflüssig zugesetzte Quecksilber herunterfliefsen kann und das Amalgama zurückbleibt, welches jetzt die Folie des Spiegels bildet. Man macht es auch so, dafs Zinnfolie auf einer ebenen steinernen Scheibe ausgebreitet und mit Quecksilber amalgamirt wird, worauf das Glas leicht darüber geschoben wird, um zu verhüten, dafs keine Blasen entstehen möchten. Das Glas wird alsdann mit Gewichten beschwert, und nachdem das meiste vom Queck-

silber ausgepreſst ist, in schiefer Stellung gestellt. Es vergehen mehrere Wochen, ehe das Amalgama vollkommen hart wird. Gläserne Kugeln werden inwendig mit einem mehr zusammengesetztem Amalgama belegt, welches aus 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei und 2 Th. Wismuth mit 10 Th. Quecksilber bereitet wird. Dieses hat die Eigenschaft, wenn man es in einem gläsernen Gefäſse umherlaufen läſst, einen Schwanz zu bilden, welcher sich am Glase festmacht und es gleichsam versilbert. Wird es eingegossen und zu allen Theilen des gereinigten, trockenen Glases umgeführt, so bleibt es fest sitzen und macht die gläserne Kugel spiegelnd. Zinn und Wismuth schmelzen leichter als ein jedes der Metalle allein. Ein Gemenge von gleichen Theilen Zinn und Wismuth schmilzt beim Siedpunkt des Wassers. Die Verbindung ist hart und spröde. Salzsäure löst daraus das Zinn auf und läſst das Wismuth in Form eines weiſsen Pulvers zurück; aber es löst sich, nach Chaudet, etwas Wismuth zugleich in der Säure auf, wenn die Quantität des sich dabei befindlichen Wismuths $\frac{1}{40}$ des Gewichts der Metallmischung übersteigt. Ein geringer Gehalt von Wismuth vermehrt den Glanz, die Härte und den Klang des Zinns.

Kupfer und Zinn geben die Metalllegirungen, welche wir Bronze und Glockenmetall nennen. Ein kleiner Zusatz von Zinn zum Kupfer giebt der Mischung eine gelbliche Farbe und mehr Härte, wobei das Kupfer seinen festen Zusammenhang behält. Es wurde von den Alten zu Schwertern und Waffen benutzt, ehe der Stahl bekannt war. Jetzt bedient man sich einer solchen Mischung von 10 Th. Kupfer und 1 Th. Zinn zu Metallkanonen. Wird diese Metallmischung einem langsamen Erkalten überlassen, so scheidet sich das Zinn vom Kupfer ab. Wenn man daher den verlornen Kopf nach dem Gieſsen der Kanonen abbricht, findet man, daſs die Bruchfläche eine mechanische Mischung von Zinn mit Kupfer ist, und wenn die Masse zum Schmelzpunkt des Zinns erhitzt wird, so flieſst das Zinn aus und läſst eine poröse Masse von weniger zinnhaltigem Kupfer zurück. Im ge-

wöhnlichen Leben nennt man dieses Metallgemenge: Metall. Mit mehr Zinn wird die Masse elastisch, klingend und spröde, und wird zu Glocken angewandt. Ein noch gröſserer Zusatz von Zinn giebt eine weiſse, silberähnliche Metallmischung, welche Politur annimmt und zu Metallspiegeln gebraucht wird. Ein kleiner Zusatz von Arsenik verbessert das Spiegelmetall, welches gewöhnlich aus 3 Th. Kupfer mit 1 Th. Zinn und etwas Arsenik, oder aus 2 Th. Kupfer, 1 Th. Zinn und $\frac{1}{16}$ Arsenik besteht. Little schreibt 32 Th. Kupfer, 4 Th. Messing (Stecknadeldrath), $16\frac{1}{2}$ Th. Zinn und $1\frac{1}{4}$ Th. Arsenik vor. Die zusammengeschmolzene Mischung wird granulirt, und dann noch einmal umgeschmolzen. Obgleich Zinn das Kupfer aus seinen Auflösungen in Säuren niederschlägt, so kann das Zinn doch auf Kupfer gefällt, und das Kupfer mit Zinn überzogen werden, wovon das Verzinnen der Stecknadeln ein Beweis ist. Man löst Zinn in einer Mischung von 1 Th. saurem weinsteinsauren Kali, 2 Th. Alaun und 2 Th. Kochsalz mit einer gewissen Menge Wasser auf, und legt die Stecknadeln darin. Man mag nun die Nadeln noch so lange da liegen lassen, so werden sie nicht verzinnt, aber wirft man ein kleines Stück Zinn hinein, so vollendet sich diese Operation mit allen Nadeln, die mit einander in Berührung liegen. Wird keine Nadel vom Zinn berührt, so entsteht keine Verzinnung. Man sieht leicht ein, daſs dieses eine elektrochemische Erscheinung ist, welche von der Berührung des Zinns mit dem Kupfer entsteht. Mit Alaun ohne Weinstein gelingt auch die Verzinnung, aber sie wird matt wie weiſsgekochtes Silber.

Zinnsalze.

Die beiden Oxydationsstufen des Zinns können mit Säuren zu Salzen verbunden werden; die Verwandtschaft des Zinnoxyds ist jedoch sehr schwach und seine Verbindung mit den meisten Säuren unbekannt. Das Oxydul hat eine weit gröſsere Verwandtschaft zu den Säuren als das Oxyd, aber die Oxydulsalze werden dessen ungeachtet

ziemlich leicht oxydirt und in Oxydsalze verwandelt. Blei und Zink schlagen das Zinn, theils in metallischer Form, theils in Form von Oxyd, nieder. Die Oxydulsalze zeichnen sich durch einen zusammenziehenden, in hohem Grade unangenehmen, metallischen Geschmack aus. Die meisten sind farbenlos, werden von Blutlauge mit weifser, und von Hydrothionalkali mit kaffeebrauner Farbe niedergeschlagen. Zu den Oxydsalzen verschiedener Metalle gemischt, z. B. zu Salzen von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd, reduciren sie diese zu Oxydulsalzen, und zu einer Auflösung von Gold gemischt, schlagen sie das Gold metallisch nieder, oder wenn die Auflösungen mit Wasser sehr verdünnt waren, in Form eines purpurrothen Pulvers, wovon ich beim Golde gesprochen habe.

Schwefelsaures Zinnoxydul bekommt man, wenn Zinn in concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird; man erhält dann eine Salzmasse, die mit brauner Farbe in kochendem Wasser aufgelöst wird, und woraus das schwefelsaure Oxydulsalz während der Abkühlung in kleinen, nadelförmigen Krystallen anschiefst. Beim Glühen wird es zersetzt und giebt Zinnoxyd. Durch Destillation von Schwefelzinn im Minimum mit rothem Quecksilberoxyd, erhält man dieses Salz wasserfrei, und man kann es einer dunkeln Rothglühhitze aussetzen, ohne dafs es zersetzt wird. Schweflichtsaures Zinnoxydul wird erhalten, wenn Zinn in flüssiger schweflichter Säure aufgelöst wird. Die schweflichte Säure wird zum Theil reducirt, und man erhält eine Auflösung von schweflichtsaurem Zinnoxydul, welches jedoch etwas Schwefel enthält, und am Boden setzt sich Schwefelzinn mit schwarzer Farbe ab. Zinnoxydulsalze werden von auflöslichen unterschweflichtsauren Salzen nicht niedergeschlagen. Legt man ein ausgewalztes Zinnblatt in schweflichte Säure, so wird es braun und halbdurchsichtig, die Masse wird gelatinös von gebildetem Oxyd, aber sie enthält nur schwache Spuren von unterschweflichter Säure. Salpetersaures Zinnoxydul bekommt man, wenn das Hydrat in verdünnter Salpetersäure aufgelöst

wird. Das Salz kann nicht concentrirt werden und verändert sich leicht. Es wird sowohl in Berührung mit der Luft, als in der Wärme oxydirt, wobei sich das Zinnoxyd in Form einer gelatinösen Masse absetzt. Nach Berthollet soll man bisweilen finden, daſs dieses ein basisches Oxydulsalz enthält. Es ist glaublich, daſs das Oxydulsalz auch erhalten wird, wenn Schwefelzinn in Salpetersäure aufgelöst wird; aber wenn man reines Zinn in dieser Säure auflöst, so bekommt man, wenn diese Säure concentrirt ist, nur Zinnoxydhydrat, und wenn sie mehr verdünnt ist, so daſs ihr spec. Gewicht nicht über 1,114 beträgt, ein Doppelsalz von Salpetersäure, Zinnoxydul und Ammoniak, welches letztere durch die gleichzeitige Zersetzung der Säure und des Wassers gebildet wird. Dieses Salz wird eben so leicht als das einfache Oxydsalz zersetzt. Salzsaures Zinnoxydul wird erhalten, wenn Zinn in concentrirter Salzsäure zur völligen Sättigung aufgelöst und die Auflösung zur Krystallisation abgedampft wird, wobei es leicht in groſsen, farbenlosen Krystallen anschieſst. Das krystallisirte Salz wird bei der Destillation zersetzt, giebt erst reines Wasser und dann Wasser und Salzsäure mit einer gewissen Menge Oxydul, worauf ein basisches Salz in der Retorte zurückbleibt, welches sich, nach Proust, bei einer noch höheren Temperatur sublimiren lassen soll. Uebergieſst man das krystallisirte Salz mit vielem Wasser, so wird es zersetzt. Es löst sich ein saures Salz im Wasser auf, und es sondert sich ein milchweiſses, leichtes Pulver ab, welches basisch salzsaures Zinnoxydul ist. Dieses Salz wird von kaustischem Kali aufgelöst und nach einer Zeit setzt die Auflösung metallisches Zinn ab, indem ein Theil des Oxyduls den andern reducirt, um die salzartige Verbindung von Kali mit Zinnoxyd zu bilden, worin letzteres die Rolle einer Säure spielt. Mischt man das noch feuchte basische Salz mit kohlensaurem Kupferoxyd und mit Wasser, so reducirt das überschüssige Oxydul das Kupferoxyd zu Metall; es löst sich salzsaures Zinnoxydul in der Flüssigkeit auf, es entwickelt sich kohlensaures Gas, und es bleibt eine

Mischung von Kupferschuppen mit Zinnoxyd am Boden zurück. Wenn eine gesättigte Auflösung von Zinn in Salzsäure so mit ein wenig Wasser übergossen wird, daſs die Flüssigkeiten nicht gemischt werden, besonders wenn das zugegossene Wasser ein wenig Salzsäure enthält, und ein kleines Stück Zinn so gestellt wird, daſs es durch die beiden Lagen der Flüssigkeit geht, so fängt, nach einer kleinen Weile, Zinn an auf den im Wasser stehenden Theil des Zinns anzuschieſsen, während daſs der Theil des Zinns, welcher in der vorher gesättigten Zinnauflösung steht, in gleichem Verhältniſs aufgelöst wird. Diese Erscheinung wurde von Bucholz entdeckt und ist einer der schönsten Beweise, daſs die Reduction der Metalle durch einander, eben so wie das Spiel der Verwandtschaften im Allgemeinen, gänzlich Wirkungen der Elektricität sind; denn das Zinn wird hier in Berührung mit der Zinnauflösung positiv elektrisch und negativ in Berührung mit dem sauren Wasser, und bildet dadurch eine geschlossene elektrische Kette, in welcher das negative Ende des Metalls reducirt, indem das positive oxydirt wird. — Man erhält salzsaures Zinnoxydul ohne Wasser, wenn Zinn in salzsaurem Gase erhitzt, oder wenn ein Gemenge von salzsaurem Quecksilberoxyd mit gleichen Theilen Zinnfeilspähnen gemischt, und in einer kleinen gläsernen Retorte einer erhöheten Temperatur langsam ausgesetzt wird, bis bei der Rothglühhitze das salzsaure Zinnoxydul überdestillirt. Die geschmolzene Masse ist nach der Abkühlung grau, glänzend und hat glasigen Bruch. In trockenes Salzsäure-Superoxydul gebracht, entzündet es sich, und es condensirt sich wasserfreies salzsaures Zinnoxyd in Tropfen auf der inneren Seite des Gefäſses. Es ist völlig neutral, und unterscheidet sich von krystallisirtem Salze nur durch seinen Wassergehalt. Das salzsaure Zinnoxydul zeichnet sich vor andern Oxydulsalzen durch seine Neigung aus, eine Menge Körper zu reduciren, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff schwach ist. Arsenichte Säure und Arseniksäure werden davon zu metallischem Arsenik reducirt, Molybdänsäure und Wolframsäure werden zu

ihren niedrigeren, blauen Oxydationsstufen reducirt, Quecksilber- und Silberoxyd zu Metall, Mangan-, Kupfer- und Eisenoxyde zu Oxydulen. Schweflichte Säure wird zu Schwefel reducirt, die Mischung erwärmt sich und es schlägt sich Schwefel mit Zinnoxyd nieder. Man bedient sich beim Färben einer Auflösung von salzsaurem Zinnoxydul, welche den Namen Composition hat. Man macht sie von 2 Th. Scheidewasser und 1 Th. Salzsäure, worin man das Zinn in kleinen Mengen auf einmal auflöst und wobei das Gefäfs in kaltem Wasser stehen mufs, um alles Erhitzen zu hindern, wobei sich Oxyd bilden würde. Es wird sowohl in offener Luft als in der Wärme zersetzt. Diese Bereitung mifslingt bisweilen, wenn die Salpetersäure mehr wie gewöhnlich rein und die zugesetzte Salzsäure schwach ist, denn es schlägt sich dann Zinnoxyd nieder. Diesem ist leicht geholfen, wenn mehr Salzsäure zugesetzt wird, sobald ein Niederschlag sich zu bilden anfängt. Das sogenannte Bancroft'sche Beitzmittel wird von 2 Th. Zinnspähnen gemacht, die mit 3 Th. gewöhnlicher Salzsäure übergossen werden, worauf, nach einer Stunde, mit nöthiger Vorsicht $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirte Schwefelsäure zugemischt wird. Das Gemenge erhitzt sich und das Zinn wird mit Heftigkeit aufgelöst. Die Hitze wird durch Digestion auf der Sandkapelle so lange unterhalten, als etwas Wasserstoffgas sich entwickelt. Man läfst die Masse sich abkühlen, löst das Salz in Wasser auf, giefst es vom aufgelösten Zinn ab, wägt dieses, und versetzt darauf die Auflösung mit so viel Wasser, dafs 8 Th. der Auflösung 1 Th. Zinn zu enthalten kommen. Jodsaures Zinnoxydul hat eine kastanienbraune Farbe, wird in Wasser aufgelöst und nicht von kaustischem Kali niedergeschlagen. Phosphorsaures Zinnoxydul ist ein in Wasser unauflösliches, weifses Pulver; schmilzt im Feuer zu Glas. Flüssige Phosphorsäure greift metallisches Zinn nicht an. Wenn Phosphorsäure mit Zinn geschmolzen wird, so erhält man Phosphorzinn und verglastes, phosphorsaures Zinnoxydul. Flufsspathsäure löst nicht Zinn, aber wohl das Oxydul auf. Das Salz ist auf-

löslich, und giebt beim Abdampfen über Zinnfeilspähne ein Salz, welches in kleinen Krystallnadeln anschiefst. Boraxsaures Zinnoxydul ist ein weifses, unauflösliches Pulver, welches bisweilen in kleinen Krystallkörnern niedergeschlagen wird. Es schmilzt langsam zu undurchsichtigem Glase. Kohlensäure geht mit dem Zinnoxydul keine Verbindung ein. Arseniksäure kann auch nicht damit verbunden werden. Das Zinn reducirt die Arseniksäure, wenn sie zusammen digerirt werden, und man bekommt eine weifse, gelatinöse Masse, die arsenichtsaures Zinnoxyd ist. Dafs arsenichtsaures Kali aus salzsaurem Zinnoxydul ein arsenichtsaures Oxydulsalz niederschlägt, ist wahrscheinlich, aber noch nicht untersucht. Es giebt gleichfalls weder selensaures, wolframsaures, molybdänsaures, noch chromsaures Zinnoxydul. Essigsaures Zinnoxydul erhält man theils durch Digestion von Zinn mit Essigsäure, oder am besten durch Auflösung des Zinnoxydulhydrats in Essig. Zur Consistenz von Syrup abgedampft und mit Alkohol übergossen, krystallisirt es in festen, weifsen, durchsichtigen Krystallen. Essig und vegetabilisch säuerliche Stoffe, die in bleihaltigen Zinngefäfsen aufbewahrt werden, greifen nur das Zinn an, wenn das Blei mehr als $\frac{1}{6}$ vom Gewicht des Zinns ausmacht, und in diesem Fall wird das Blei nur an der Stelle aufgelöst, wo die Oberfläche von der Luft getroffen wird. Kleesaures Zinnoxydul ist ein unauflösliches, weifses Pulver. Mit Ueberschufs von Säure giebt es ein saures Salz, welches in Wasser aufgelöst wird, und bei langsamer Abdampfung zur Krystallisation gebracht werden kann. Metallisches Zinn wird mit Entwickelung von Wasserstoffgas von Kleesäure aufgelöst. Weinsteinsaures Zinnoxydul ist schwerauflöslich. Weinsteinsäure löst das Zinn leicht auf, und wenn sie sich ihrer Sättigung nähert, wird das Salz in kleinen, nadelförmigen Krystallen niedergeschlagen. Bernsteinsaures Zinnoxydul erhält man sowohl wenn metallisches Zinn als auch das Oxydul in Bernsteinsäure aufgelöst wird. Es ist auflöslich und krystallisirt in dünnen, brei-

ten, durchsichtigen Tafeln. Benzoesaures Zinnoxydul ist schwerauflöslich und wird niedergeschlagen, wenn ein benzoesaures Salz in salzsaures Zinnoxydul eingeträpfelt wird. Ameisensaures Zinnoxydul giebt nach Abdampfung eine Gallerte. Während der Abdunstung wird Zinnoxyd niedergeschlagen, und aus der Gallerte schlägt Alkohol noch mehr Oxyd nieder. Galläpfelsäure und Zinnoxydul gehen, nach Scheele, keine Verbindungen ein. Blausaures Zinnoxydul, d. h. Cyan-Zinn, ist ein weißes, in Wasser unauflösliches Pulver.

Die Oxydsalze sind farbenlos, und zeigen keine Reductionserscheinungen, wenn sie mit solchen Salzen gemischt werden, deren Basen reducirt werden können; wenige davon krystallisiren. Von Blutlauge werden sie mit weißer, und von Schwefelwasserstoffgas oder Hydrothionalkali mit einer schmutziggelben Farbe niedergeschlagen. Schwefelsaures Zinnoxyd erhält man, wenn Zinnoxydhydrat in Schwefelsäure aufgelöst wird. Schon bei der Beschreibung der beiden Modificationen des Zinnoxyds habe ich das Hauptsächlichste von dem, was man von diesem Salze kennt, beschrieben. Es ist wahrscheinlich, daß das gallertähnliche Oxyd, welches erhalten wird, wenn man das erhitzte Oxydulsalz mit Wasser übergießt, ein basisches Oxydsalz ist, wobei ein entsprechendes, saures Salz in der Flüssigkeit aufgelöst wird. Salpetersaures Zinnoxyd wird erhalten, wenn das mit Alkali niedergeschlagene Oxyd bis zur völligen Sättigung in kalter Salpetersäure aufgelöst wird, wobei es sich, wenn die Säure etwas stark war, in kleinen, seidenglänzenden Krystallschuppen endlich absetzt. Bei der Erwärmung wird das Salz zerlegt, und das Oxyd schlägt sich wie eine Gallerte nieder, welches jedoch nicht dieselbe Modification ist, als das durch Digestion mit Salpetersäure bereitete Zinnoxyd. Salzsaures Zinnoxyd ist das merkwürdigste der Zinnsalze. Man erhält es, wenn Zinn, mit Hülfe von Wärme, in Königswasser aufgelöst wird, und wenn man Salzsäure-Superoxydul durch eine Auflösung von salzsaurem Zinnoxydul leitet, so lange etwas vom Gase ein-

gesogen wird, wonach man die überschüssige Säure abdampfen läſst, und das Salz zur Krystallisation bringt. In wasserfreiem Zustande erhält man dieses Salz, theils wenn wasserfreies salzsaures Zinnoxydul mit Salzsäure-Superoxydul behandelt wird, und theils wenn 4 Th. salzsaures Quecksilberoxyd mit 1 Th. Zinn genau gemischt wird, das entweder fein gefeilt, oder vorher mit ein wenig Quecksilber amalgamirt und darauf gepulvert ist, worauf man das Gemenge bei gelinder Wärme destillirt. Man erhält dann in der Vorlage eine farbenlose Flüssigkeit, die salzsaures Zinnoxyd ist. Wenn dieses in die Luft kommt, so dampft es wie concentrirte Salzsäure, und wird daher von älteren Chemikern *Spiritus fumans Libavii* genannt, nach Libavius, der es im 16. Jahrhundert entdeckte. Man sieht leicht ein, daſs sein Rauchen davon herrührt, daſs ein Theil der Flüssigkeit abdampft, und sich mit der Feuchtigkeit, die sie in der Luft trifft, condensirt. Man erhält aus 100 Th. Sublimat ungefähr 31 Th. salzsaures Zinnoxyd. Mischt man es mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Wasser, so gesteht es damit zu einer festen Salzmasse. Dasselbe geschieht auch, wenn es aus der Luft allmählig Feuchtigkeit aufnimmt, aber es schieſst dann in regelmäſsigen Krystallen an. In der Wärme schmilzt es wie Eis und gesteht nach der Abkühlung wieder. In Wasser wird es leicht aufgelöst. Von Alkohol wird es mit Entwickelung von Wärme zersetzt, wobei Aether gebildet wird und basisches salzsaures Zinnoxydul sich absetzt. Ich habe die Verschiedenheiten, welche die Salzsäure in ihrer Verbindung mit den beiden verschiedenen Modificationen des Zinnoxyduls horvorbringt, beschrieben, daſs z. B. die jetzt angeführte Verbindung nicht durch Kochen kann zersetzt werden, aber daſs sie sich mit concentrirter Salzsäure in allen Proportionen verbinden läſst. Das mit Salpetersäure bereitete Oxyd giebt eine in Salzsäure unauflösliche Verbindung, welche also unaufgelöst zurückbleibt, wenn das Hydrat mit einem Ueberschuſs dieser Säure gemischt wird. Gieſst man die Säure ab, und läſst das Salz auf Löschpapier abtröpfeln

und trocknen, so erhält man eine bernsteingelbe Masse, die keine Neigung zum Krystallisiren hat, sondern in der Luft weich bleibt. Sie löst sich wieder in Wasser auf, und von zugesetzter Salzsäure wird sie daraus niedergeschlagen. In Destillation giebt sie zuerst flüssige Salzsäure, dann salzsaures Gas, darauf kommt wieder ein wenig *Spiritus Libavii*, und es bleibt Zinnoxyd in der Retorte zurück; es ist jedoch starke Hitze nöthig, um die letzten Antheile der Säure auszutreiben. Flufsspathsaures Zinnoxyd ist in Wasser auflöslich. Eine Auflösung in Flufsspathsäure von dem mit Salpetersäure erhaltenen Oxyd gesteht wie Eiweifs, wenn es erwärmt wird, eben so wie das salzsaure Salz. Phosphorsaures und boraxsaures Zinnoxyd sind noch nicht bekannt. Selensaures Zinnoxyd ist ein weifses, unauflösliches Pulver. Es wird in Salzsäure aufgelöst, aber durch Verdünnung wieder daraus niedergeschlagen. Beim Glühen wird es zersetzt, giebt erst Wasser, dann sublimirt sich Selensäure und das Zinnoxyd bleibt rein zurück. Arseniksaures Zinnoxyd ist nicht untersucht. Arsenichtsaures Zinnoxyd ist ein gallertartiges, unauflösliches Pulver, welches beim Glühen sich nicht verändert, und, um zu schmelzen, eine strenge Hitze erfordert. Molybdänsaures Zinnoxyd ist ein graues, in Wasser unauflösliches Pulver. Es wird in kaustischem Kali mit brauner, und in Salzsäure mit grüner, aber wenn die Säure verdünnt ist, mit blauer Farbe aufgelöst. Von Salpetersäure wird es nicht verändert. Molybdänichtsaures Zinnoxyd bekommt man, wenn Zinn mit Molybdänsäure digerirt wird. Die Flüssigkeit färbt sich blau, und je nachdem sie gesättigt wird, schlägt sich ein blaues Pulver nieder, welches molybdänichtsaures Zinnoxyd ist. Leichter erhält man dieses, wenn salzsaures Zinnoxydul mit molybdänsaurem Kali gemischt wird. Das Zinnoxydul reducirt die Säure zu molybdänichter Säure, und das blaue Salz wird niedergeschlagen. Es hat eine ausgezeichnet schöne blaue Farbe und hat den Namen blauer Carmin erhalten. In kaustischen Alkalien, auch in Ammoniak und in Salz-

säure wird es aufgelöst, und schlägt sich aus diesen Auflösungen mit unveränderter Farbe wiederum nieder, wenn das Auflösungsmittel gesättigt wird. Von Salpetersäure wird es zu molybdänsaurem Zinnoxyd oxydirt. Man hat versucht, diese Verbindung zum Färben, besonders von Seide, anzuwenden. Die Seide wird in salzsaurem Zinnoxydul gebeitzt und darauf mit einer Auflösung von molybdänsaurem Alkali digerirt. Es nimmt hiebei eine sehr schöne, blaue Farbe an, die aber nicht dunkler als zu mittelblau erhalten werden kann. Man behauptet, daſs diese Art zu färben in England angewandt werden soll, um der Seide eine grüne Farbe zu geben, indem jene entweder vorher oder nachher mit gelber Farbe gefärbt werden soll, und daſs diese Farbe jede andere grüne Farbe auf Seide an Dauerhaftigkeit übertreffen soll. Wolframsaures Zinnoxyd ist unbekannt. Wenn wolframsaures Kali mit salzsaurem Zinnoxydul gemischt wird, so entsteht ein blauer Niederschlag, welcher nicht näher untersucht worden ist. Chromsaures Zinnoxyd ist ein unauflösliches, schön citronengelbes Pulver. Essigsaures Zinnoxyd ist in Wasser auflöslich und giebt nach der Abdampfung eine gallertähnliche Salzmasse. Das Verhalten der übrigen Pflanzensäuren zum Zinnoxyd ist noch nicht untersucht.

Doppelsalze.

Von diesen kennen wir sehr wenige. Salzsaures Zinnoxydul hat groſse Neigung, mit den Alkalien und den alkalischen Erden Doppelsalze zu geben. Wenn zu einer Auflösung dieses Salzes kaustisches Kali gesetzt wird, bis das niedergeschlagene Oxydul wieder aufgelöst ist, so setzt sich, wenn die Auflösung etwas concentrirt war, oder wenn sie im luftleeren Raume abgedampft wird, ein basisches Salz in Krystallen ab. Die mit Ammoniak und Baryterde erhaltenen Salze nehmen dieselbe Form an. Diejenigen, welche man mit Natron und mit Strontianerde erhält, schieſsen in feinen Nadeln an, und das mit Talkerde erhaltene zerflieſst. Es scheint, als gäben die

meisten Säuren ein Doppelsalz von Ammoniak mit den Zinnoxyden, aber man hat ihre Verhältnisse nicht näher untersucht. Wird Zinn mit salzsaurem Ammoniak destillirt, so zersetzt sich das Wasser des letzteren, es entwickeln sich Wasserstoffgas und Ammoniak, und es sublimirt sich ein Doppelsalz von Salzsäure, Zinnoxydul und Ammoniak. Leitet man wasserfreies salzsaures Zinnoxyd in Ammoniakgas, so wird das Ammoniak absorbirt und es bildet sich ein basisches Doppelsalz, welches bei erhöheter Temperatur nicht zersetzt wird. Mischt man dieses basische Salz mit Wasser, so wird Zinnoxyd niedergeschlagen, und es löst sich ein neutrales Doppelsalz auf. Saures weinsteinsaures Kali löst Zinn auf, und verbindet sich mit dessen Oxydul zum leichtauflöslichen Doppelsalze, welches schwer zum Krystallisiren zu bringen ist, und welches, so wie ein groſser Theil von den Doppelsalzen der Weinsteinsäure, weder von kaustischem, noch von kohlensaurem Alkali niedergeschlagen wird. Ein Zusatz von Weinstein zu den salzsauren Zinnsalzen macht sie anwendbarer zum Färben, vermuthlich durch Bildung von weinsteinsaurem Zinnoxyd, wodurch man der Fällung des Zinnoxyds von bloſsem Alkali zuvorkommt, wenn man sich alkalischer Beitzmittel bedient.

Der Nutzen des Zinns in metallischer Form zu mehreren Hausgeräthen ist allgemein bekannt. Seine geringe Auflöslichkeit in schwachen Säuren macht es zu Schaalen und Tellern anwendbar, und man bedient sich dieses Metalls in den Apotheken zu Kochgefäſsen. In metallischer Form, zum Pulver reducirt, bedient man sich desselben in der Arzenei als ein Mittel gegen Würmer, und die Verbindung seiner Oxyde mit Salzsäure sind, wie ich schon vorher angeführt habe, in der Färbekunst sehr wichtig.

10. Blei. (*Plumbum.*)

Das Blei ist, eben so wie Zinn und Eisen, eins der längst bekannten Metalle; es wird schon in den Büchern

Mosis erwähnt. In der Natur kommt es gewöhnlich mit Schwefel verbunden vor, als Bleiglanz, bisweilen als Oxyd, und nicht selten mit Säuren zu Salzen verbunden.

Das Blei wird im Groſsen meistens bei der Bereitung des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanz erhalten. Auf einigen Stellen in England wird Blei aus nicht silberhaltigem Bleiglanz geschmolzen, und dieses Blei ist gewöhnlich das reinste. Die Operation hiezu ist nur einfach. In einen Reverberirofen mit niedrigem Gewölbe legt man den durch Waschen gereinigten Bleiglanz und erhitzt ihn bis zum Glühen. Es verbrennt dabei der Schwefel und ein Theil des Bleies, während der Sauerstoff nicht hinreicht, einen andern Theil Blei zu oxydiren, welches in der halbgeschmolzenen Masse hinuntersinkt. Man giebt eine mäſsige Hitze, bis das meiste des Schwefels verbrannt ist, wonach man die Hitze wieder vermehrt, damit die Masse schmelzen und das reducirte Blei heruntersinken kann. Nun wirft man einige Schaufeln kaustischen Kalk auf die Oberfläche der geschmolzenen Schlackenmasse, wovon sie gesteht und weggeschafft werden kann, worauf das entblöſste Blei abgelassen wird. Die Schlacke, welche sehr viel schwefelsaures Blei enthält, wird wieder in den Ofen ausgebreitet und noch einmal umgeschmolzen, wobei der Kalk sich mit der Schwefelsäure verbindet, und das Bleioxyd von noch in der Schlacke zurückgebliebenen Schwefelmetallen reducirt wird, so daſs man noch eine Quantität Blei erhalten kann, aber dieses ist weniger rein, enthält Eisen und ist härter. — Das Blei, welches im Handel vorkommt, ist gewöhnlich immer von Kupfer und Eisen verunreinigt, und enthält bisweilen eine Spur von Silber. Um es zu chemischem Gebrauch zu reinigen, muſs man es in Salpetersäure auflösen, das Salz zur Krystallisation abdampfen, und durch wiederholte Krystallisation von den fremden Metallen befreien. Das salpetersaure Salz wird gepulvert, mit Kohlenpulver gemischt und in einen glühenden Tiegel geschüttet, wonach die Masse mit ein wenig schwarzem Fluſs niedergeschmolzen wird.

Das reine Blei hat eine gräuliche Farbe, vielen Glanz, und wenn es nicht zu schnell abgekühlt worden, ist es so weich, daſs es sich auch in dicke Scheiben, beinahe wie nasses Leder, mit Leichtigkeit bringen läſst. Es ist etwas abfärbend, und giebt Papier und Leinen einen graphitähnlichen Strich. Sein specifisches Gewicht ist 11,445. Das des unreinen Blei's im Gegentheil, ist nur 11,352. Es wird durch Hämmern nicht vermehrt. Das Blei läſst sich zu dünnen Blättern strecken, hat aber wenig Zähigkeit. Ein Drath von $\frac{1}{10}$ Zoll Dicke zerreiſst schon, wenn man ein Gewicht von $29\frac{1}{2}$ Pfund daran hängt. Das geschmolzene Blei gesteht, nach Creighton's Versuchen, bei $+ 322\frac{1}{4}°$, und seine Temperatur steigt nicht im geringsten im Augenblick des Gestehens, so wie es mit Zink und Wismuth geschieht. Beim Weiſsglühen geräth es in Kochen und fängt an sich zu verflüchtigen; und wenn es langsam abgekühlt wird, krystallisirt es.

Das Blei hat vier Oxydationsstufen; ein Suboxyd, ein Oxyd und zwei Superoxyde. Seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist nicht so stark, daſs es bei Auflösung in Säuren Wasser zersetzen kann.

a) Das Suboxyd wird gebildet, wenn metallisches Blei der Luft ausgesetzt wird. Der metallische Glanz des Blei's verschwindet nach und nach, und es überzieht sich mit einem graublauen Häutchen, welches mehr und mehr dunkel wird. Hält man dabei das Blei in einer höheren Temperatur, die zu seinem Schmelzen jedoch nicht hinreichend ist, so nimmt dieses Häutchen an Dicke zu und wird endlich schwarzgrau. Erhitzt man das Blei bis zum Schmelzen, so wird diese Haut in einem Augenblick oxydirt und nimmt eine gelbbraune Farbe an. In gröſserer Menge erhält man dieses Suboxyd, wenn kleesaures Bleioxyd einer trocknen Destillation ausgesetzt wird, wobei ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas sich entwickelt, und in der Retorte ein dunkelgraues Pulver zurückbleibt. Diese Bereitungsmethode ist von Dulong entdeckt. Die chemischen Eigenschaften und die Zusam-

mensetzung des Suboxyds, sind noch nicht näher entwickelt.

b) Das Oxyd erhält man, wenn geschmolzenes Blei in der Luft oxydirt, oder wenn Blei in Salpetersäure aufgelöst wird, worauf man die Auflösung zur Trocknifs abdampft und in Platinatiegel glüht. Seine Farbe ist gelb, aber es hat einen rothgelben oder beinahe rothen Strich, wenn es geritzt wird, und giebt ein rothgelbes Pulver. Solche Bleisalze, die, ohne zu schmelzen, in Feuer zersetzt werden, z. B. basisches salpetersaures und kleesaures Bleioxyd, geben das Oxyd als ein Pulver von einer höchst schönen, schwefelgelben Farbe; aber auch dieses wird beim Reiben roth. Man nannte es ehemals *Massicot*. Man kennt noch kein Hydrat des Bleioxyds. Houtou-Labillardière fand, dafs Bleioxyd, in kaustischem Natron aufgelöst und einige Monate dem Einflufs der Luft überlassen, aus dieser Auflösung als weifse, halbdurchsichtige, regelmäfsige Dodecaëder krystallisirte, die im Glühen nicht verändert wurden und also kein Wasser enthielten. Es fand sich bei der Prüfung, dafs diese Krystalle reines Bleioxyd waren. Nach Guyton Morveau's Versuchen ist Bleioxyd in reinem Wasser auflöslich, aber in solchem Wasser unauflöslich, das auch nur eine geringe Spur von Salz enthält. Giefst man destillirtes Wasser in ein Gefäfs von Blei und läfst es einige Zeit stehen, so wird das Blei angegriffen und das Wasser reagirt schwach alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier. Mit Schwefelwasserstoffgas wird es braun, und es trübt sich von Schwefelsäure. Quellwasser hingegen, welches Salze enthält, löst kein Blei auf. Das Bleioxyd schmilzt bei starkem Glühen und giebt eine durchsichtige, dunkelfeuerrothe, glasige Masse, die sich leicht in parallelen, etwas biegsamen Lamellen spaltet. Bei einer höheren Temperatur wird ein Theil des Oxyds reducirt und es sammelt sich am Boden metallisches Blei. Dieses geschieht besonders leicht, wenn das Oxyd bei einer höheren Temperatur in Tiegeln von Silber und Platina geschmolzen wird. Ein von Eisen, Kupfer, ein we-

nig Silber und Kieselerde, verunreinigtes Bleioxyd, welches man bei dem Ausschmelzen des Silbers im Großen erhält, kommt unter dem Namen Glätte (*Lithargyrum*) im Handel vor. Es hat eine schmutzigbraungelbe Farbe, und besteht aus einer Menge kleiner, halbdurchsichtiger Schuppen. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an, und erhält davon, je älter es wird, je mehr die Eigenschaft unter Aufbrausen von Säuren aufgelöst zu werden. Das Bleioxyd verbindet sich mit Alkalien und Erden. Von den ersteren wird es aufgelöst und mit letzteren giebt es eigne Verbindungen. Bleioxyd mit Kali und Natron krystallisirt nicht. 11 Th. Kali und 13 Th. Natron lösen 1 Th. Bleioxyd auf. Kalkmilch, mit Bleioxyd gekocht, löst eine kleine Menge des Oxyds auf. Man hat sich dieser Auflösung bedient, um Haare zu schwärzen. Wird die Flüssigkeit in Destillationsgefäßen abgedampft, so schießt die Verbindung in kleinen Nadeln an, die $\frac{1}{10}$ Bleioxyd enthalten. Baryterde mit Bleioxyd krystallisirt nicht. Das Bleioxyd schmilzt mit Erden und Metalloxyden zusammen und bildet Glas; diese Glasarten schmelzen bei einer weit niedrigeren Temperatur als gewöhnliches Krystallglas. Ein solches Glas ist der Ueberzug auf unseren gewöhnlichen Töpferarbeiten. Man hat viel versucht, um eine Glasur zu erhalten, die kein Blei enthielt; aber keine hat die gewöhnliche in Leichtflüssigkeit und Wohlfeilheit ersetzen können. Chaptal hat Glasur mit gewöhnlichem Glaspulver vorgeschlagen. Die Erfahrung hat inzwischen gezeigt, daſs die gewöhnliche Glasur, hinlänglich eingebrannt, ganz unschädlich ist und von säuerlichen Stoffen nicht angegriffen wird. Das Bleioxyd hat die Eigenschaft, daſs wenn es in eine Glasmasse eingeht, sowohl ihr specifisches Gewicht als ihr Vermögen, das Licht zu brechen und die Farben zu zerstreuen, zu vergröſsern; eine Eigenschaft, die es auch den Bleisalzen und ihren Auflösungen in Wasser mittheilt. Bleioxyd bildet in groſser Menge einen Bestandtheil in der feinsten Art farbenlosen Glases, welches man Flintglas nennt, und welches durch seine strahlbrechende Kraft für achromatische Fern-

röhre unentbehrlich ist. Wenn bleihaltiges Glas vor der Lampenflamme geschmolzen wird, so wird das Glas dunkeler, erhält eine braune und endlich eine schwarze Farbe. Dieses scheint von der Reduction des Bleioxyds zu Suboxyd, und endlich zu Metall, herzurühren. Die sogenannten Reissteine, die, wie man sagt, von den Chinesen aus Reis verfertigt werden sollen, sind eine Art von Glas, welches, nach Klaproths Untersuchung, aus 41 Th. Bleioxyd, 39 Th. Kieselerde und 7 Th. Thonerde besteht. — Die Leichtigkeit, womit Bleioxyd schmilzt und die Erden auflöst, macht, daſs es die Tiegel durchbohrt. Aeltere Chemiker arbeiteten viel, um eine Tiegelmasse ausfindig zu machen, die davon nicht angegriffen werden sollte. Das endliche Resultat davon war, daſs keine ihm völlig widersteht; aber daſs Tiegel, die von eisenfreiem Thon, mit grobem Pulver des nämlichen wohl gebrannten und nachher zu gröblichem Pulver gestoſsenen Thons gemacht und gut durchbrannt werden, seiner auflösenden Kraft am besten widerstehen. — Das Bleioxyd besteht aus 92,829 Th. Metall und 7,171 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 7,725 Th. Sauerstoff auf.

c) Rothes Superoxyd, gewöhnlich Mennige (Minium) genannt, wird erhalten, wenn feingeriebenes und geschlämmtes Bleioxyd zum völligen Rothglühen in eigenen Oefen erhitzt wird, worauf man die Züge zustopft, das Brennmaterial herausnimmt und das Bleioxyd mit dem Ofen erkalten läſst. Je langsamer dieses geht, desto besser. Beim Abkühlen tritt dann eine Temperatur ein, wobei sich das Bleioxyd auf Kosten der Luft oxydirt; der Ofen muſs jedoch dabei so langsam abgekühlt werden, daſs diese Temperatur Zeit hat fortzufahren, bis die ganze Quantität von eingelegtem Bleioxyd in Mennige verwandelt ist. Sie hat eine schöne rothe, etwas ins Gelbe spielende Farbe. Bei der Glühhitze wird sie zersetzt, giebt Sauerstoffgas und läſst gelbes Oxyd zurück. Es verbindet sich mit keinem anderen oxydirten Körper, ohne zugleich zu Oxyd reducirt zu werden. Die im Han-

del vorkommende Mennige ist aus Lithargyrum bereitet und enthält also alle Beimischungen, die sich darin befinden, und dabei ein nicht zu Mennige verwandeltes, gelbes Oxyd, welches durch kalte Digestion mit schwachem Essig ausgezogen werden kann. Die Mennige kommt bisweilen in der Natur vor, ist aber eine große Seltenheit. Sie besteht aus 89,62 Th. Blei und 10,38 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Blei nehmen 11,59 Th. Sauerstoff auf, d. i. $1\frac{1}{2}$ Mal so viel wie im Oxyd.

d) Braunes Superoxyd erhält man, wenn Mennige in Salzsäure-Superoxydul gethan wird, oder wenn man Mennige mit einer Säure, flüssiger Salzsäure ausgenommen, übergießt. Gewöhnlich bedient man sich hiezu der reinen, salzsäurefreien Salpetersäure. Die Säure zerlegt die Mennige auf die Art, daß sie einen Theil davon zu Oxyd reducirt, während der Sauerstoff, welcher sich dabei abscheiden sollte, sich mit dem anderen Theil zu braunem Superoxyd verbindet. Hat man hinreichende Quantität Säure genommen, so wird die Mennige auf diese Art gänzlich in Oxyd und braunes Superoxyd verwandelt. Man gießt das aufgelöste salpetersaure Bleioxyd ab, wäscht das unaufgelöste dunkelbraune Pulver mit kochendem Wasser ab und trocknet es. Dieses Superoxyd hat eine dunkele, beinahe schwarzbraune Farbe, die nach längerer Zeit heller wird. Durch Glühen wird es in gelbes Oxyd verwandelt und giebt Sauerstoffgas. Mit Ammoniak übergossen, wird es reducirt, und bildet Wasser und salpetersaures Bleioxyd. Mit $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{6}$ Schwefel gerieben, entzündet es sich. Salzsäure wird davon superoxydirt. Mit bloßen, zumal etwas feuchten Händen angefaßt, giebt es einen höchst unangenehmen Geruch von Salzsäure-Superoxydul, oder von Wasserstoff-Superoxyd, welcher lange anhält, und daher entsteht, daß die freie Säure und das Kochsalz von der Ausdünstungsmaterie zusammen darauf wirken und es zersetzen. Einige Chemiker haben sich an den Umstand gestoßen, daß die Mennige von oxydirter Salzsäure in braunes Superoxyd verwandelt wird, da dieses wiederum mit der Salzsäure Salzsäure-Superoxydul hervorbringt.

Wenn man sich hier erinnert, daſs die Erscheinung von der prädisponirenden Verwandtschaft zwischen dem Bleioxyd und der Salzsäure gänzlich abhängt, und daſs die Desoxydation des einen oder des anderen bei dieser Gelegenheit von dem Hervorbringen des salzsauren Bleioxyds in der möglichst gröſsten Menge herrührt, so giebt sich die Erklärung von selbst. Chevreul fand, daſs wenn bleioxydhaltiges Glas mit Alkali in einem Platinatiegel erhitzt wurde, sich das Bleioxyd in metallisches Blei zerlegte, welches sich mit dem Platina verband und in Blei-Superoxyd, welches krystallinische Körner bildete, als die Masse in Wasser aufgelöst wurde. Das Blei-Superoxyd wird bei chemischen Untersuchungen gebraucht, um schweflichtsaures Gas von anderen Gasarten abzuscheiden. Es absorbirt dieses Gas mit groſser Leichtigkeit und bildet schwefelsaures Bleioxyd. — Das braune Superoxyd besteht aus 86,62 Th. Blei, und 13,38 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Blei nehmen 15,45 Th. Sauerstoff auf, d. i. doppelt so viel wie im Oxyd.

Blei verbindet sich leicht mit Schwefel. Diese Verbindung kommt unter dem Namen Bleiglanz *(Galena)* ziemlich allgemein als ein in Würfeln krystallisirtes Fossil vor. Wenn Blei und Schwefel zusammengeschmolzen werden, so entsteht ein schwaches Glühen, und man bekommt eine graue, poröse Masse, die eine Spur von Wasserstoff enthält, und die beim Weiſsglühen, in verschlossenen Gefäſsen, krystallinische Textur und einen schönen Metallglanz annimmt. Sie schmilzt erst bei einer sehr hohen Temperatur und fängt zugleich an sich zu sublimiren. Wird Bleioxyd mit Schwefel zusammengeschmolzen, so erhält man ein Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelblei. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelblei, wenn Schwefelwasserstoff mit irgend einem Bleisalze in Berührung kommt. Der erste verdünnte Niederschlag ist bräunlich, wird aber nachher völlig schwarz *). Werden Mennige

*) Da man sonst durch Einmischung von Blei in saure Weine

und braunes Blei-Superoxyd im feuchten Zustande der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases ausgesetzt, so entstehen Verbindungen von Blei mit mehr Schwefel, welche jedoch noch nicht näher untersucht worden sind. Wird ein Bleisalz mit einer Auflösung von Hepar gemischt, so entsteht im ersten Augenblick ein schön blutrother Niederschlag, welcher sich aber bald in der Flüssigkeit selbst zersetzt und schwarz wird. Dieser rothe Niederschlag ist eine Verbindung von Blei mit mehr Schwefel, welches sich bald abscheidet, indem Schwefelblei in Minimum gebildet wird, dessen Farbe dann überhand nimmt. 100 Th. Blei nehmen in Minimum 15,53 Th. Schwefel auf, und das Schwefelblei besteht also aus Blei 86,55, und Schwefel 13,45.

P h o s p h o r verbindet sich im Schmelzen nur langsam mit dem Blei, und wird bei der Glühhitze gröſstentheils verflüchtigt. Mischt man eine Auflösung von Phosphor in Alkohol oder Aether zu einer Bleiauflösung, so wird Phosphorblei niedergeschlagen. Dieses geschieht ebenfalls, wenn Phosphorwasserstoffgas in ein Bleisalz geleitet wird; aber die Verbindung ist so los, daſs das meiste des Phosphors abdestillirt, ehe die Masse schmilzt. Die geschmolzene Verbindung ist etwas weiſser als Blei, kann mit dem Messer geschnitten werden, aber geht unter dem Hammer entzwei und behält sehr wenig Phosphor.

Mit Kohlenstoff verbindet sich Blei im Augenblick der Reduction sehr leicht. Mischt man feingeriebenes Bleioxyd mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einer Retorte, so erhält man ein schwarzes, ungeschmol-

diese süſs zu machen pflegte, so hatte man dafür ein Reactionsmittel, welches den Namen *Liquor probatorius* erhielt. Es war eine Auflösung von Hepar, mit überschüssiger Säure niedergeschlagen, geseihet und in einer gut zugepfropften Flasche eingeschlossen. Sie war jetzt zu betrachten als ein saures, mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängertes Wasser. Zum Wein gemischt, nahm dieser eine schwarze Farbe an, wenn er Blei enthielt, die Reaction von Eisen aber wurde durch die freiere Säure gehindert.

zenes Pulver, welches Kohlenblei ist. Erhitzt man es in einem offenen Tiegel, so entzündet es sich und glimmt, wobei sich das Blei in einer Menge kleiner Metallkugeln abscheidet. — Zwischen Blei und Wasserstoff kennt man keine Verbindung.

Das Blei verbindet sich leicht mit den meisten Metallen. Mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Kalium zerschmilzt es zur festen, spröden, im Bruch feinkörnigen Masse, die sowohl von Luft als von Wasser leicht zersetzt wird. Mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Natrium schmilzt es, unter Entwickelung von Licht, zur geschmeidigen, bläulichen Metallkugel, die in der Luft und in Wasser nur langsam zersetzt wird. Mit $\frac{1}{3}$ Volumen Natrium giebt es eine ungeschmeidige Masse, die sich leicht zersetzt. Blei und Selenium verbinden sich unter Feuererscheinung, wobei das Blei zur hellgrauen, porösen Masse anschwillt, die nicht im Glühen schmilzt, weich ist, Politur annimmt, und dann eine silberweiſse Farbe bekommt. In offenem Feuer dampft zuerst ein wenig Selenium und dann bei strengerem Feuer, Selenblei in Form eines dicken Rauchs ab, wobei das rückständige sich in strenger Hitze schmelzen läſst. Wird Selenblei auf Kohle vor dem Löthrohr geröstet, so wird es allmählig in basisches selensaures Bleioxyd verwandelt, welches endlich auf einmal in die Kohle hineingezogen wird und einen silberglänzenden Ueberzug von wieder hergestelltem Selenblei zurück läſst. Reines Blei nimmt bei einer höheren Temperatur eine kleine Menge Selenblei auf, wird weiſser und verliert an Leichtflüssigkeit und Geschmeidigkeit. Selenblei kommt in geringer Menge in dem muschlichen, würflichen Bleiglanz in den Kupfergruben bei Åtwidaberg und Fahlun vor. Blei und Arsenik schmelzen zu spröder Metallmasse von blättrichem Gefüge zusammen, welche ungefähr $\frac{1}{6}$ Arsenik enthält. Bei der Bereitung von Bleischrot setzt man ein Wenig Arsenik zu, wodurch das Blei eine vollkommnere Rundung erhält. In Southwark in England fing man zuerst an Schrot dadurch zu bereiten, daſs man von dem oberen Theil eines Thurms Blei in Tropfen fallen lieſs.

Man goſs sie vorher durch ein Sieb in Wasser. Das schönste und rundeste Schrot wird in einem Schacht in der Fahluner Grube, indem man es von der Tagesöffnung herabfallen läſst, bereitet. Mit Wolfram läſst sich Blei verbinden. 4 Th. Blei und 1 Th. Wolfram nehmen eine schmutzig-dunkelbraune Farbe an und haben wenig Glanz. Die Verbindung ist porös und etwas geschmeidig, aber theilt sich bald in Schuppen. Mit gleichen Theilen Antimon giebt das Blei eine poröse, spröde Masse; mit $\frac{1}{3}$ Antimon gegen Blei giebt es eine geschmeidige, aber poröse harte Verbindung; mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{16}$ Antimon giebt es die gewöhnliche Masse zum Schriftgieſsen. Man setzt bisweilen etwas Zink oder Wismuth zu. Blei schmilzt leicht mit Tellur zusammen. Diese Verbindung kommt in der Natur, obgleich als eine groſse Seltenheit, vor. Die Verbindungen des Blei's mit den edlen Metallen habe ich bei diesen erwähnt. Mit Quecksilber verbindet sich das Blei sehr leicht zu einem Amalgama. Aus gleichen Theilen der beiden Metalle erhält man ein Amalgama, woraus Krystalle anschieſsen. Ein Amalgama von 3 Th. Quecksilber, 1 Th. Blei und 1 Th. Wismuth, ist so flüssig, daſs es, wie reines Quecksilber, durch sämisches Leder gepreſst werden kann. Blei verbindet sich nur langsam mit Kupfer. Die Verbindung geschieht erst bei voller Weiſsglühhitze, und muſs schnell ausgegossen und abgekühlt werden, um sich zu erhalten. Wird sie darauf zur Schmelzhitze des Blei's erhitzt, so flieſst das Blei aus, und das Kupfer bleibt fast rein in einer porösen Masse zurück. Enthält das Gemenge Silber, so folgt dieses dem Blei. Eine geringe Quantität Blei im Kupfer, macht dieses zur Legirung des Goldes untauglich, weil es dadurch seine Geschmeidigkeit verliert. Das bei uns in Fahlun und Åtwidaberg verfertigte Kupfer enthält oft ein wenig Blei, welches aus Bleiglanz, der im Kupfererz eingesprengt ist, herrührt. Blei und Wismuth geben ein dunkelgraues Metallkorn, welches geschmeidig ist, so lange die Menge des Wismuths nicht diejenige des Blei's übersteigt. Die Zähigkeit des Blei's wird vom Wismuth vermehrt, und

Muschenbroek fand, dafs ein Gemenge von 3 Th. Blei mit 2 Th. Wismuth 10 Mal zäher als reines Blei sei. Blei und Zinn schmelzen in allen Verhältnissen zusammen. Sie geben das Metall zu Orgelpfeifen; auch ist alles von den Zinngiefsern verarbeitete Zinn etwas mit Blei versetzt. Das Zinn, welches zu Gefäfsen verarbeitet wird, kann in Schweden von dreierlei Art sein: *a)* 4 gestempeltes, welches 3 pC. Blei; *b)* 3 gestempeltes, welches 17 pC., und *c)* 2 gestempeltes, welches die Hälfte Blei enthält, das man jedoch nur zu kleinen Arbeiten, wie zu Spielsachen und ähnlichen Dingen, gebrauchen darf. Man hat versucht, den Bleigehalt durch das specifische Gewicht auszumitteln, aber da das Gemenge im Zusammenschmelzen sich ausdehnt und ein geringeres specifisches Gewicht bekommt, als es nach der Berechnung erhalten sollte, so kann man sich schwer dieses Mittels bedienen. Gleiche Theile Blei und Zinn geben das Schnellloth der Klempner. Diese Verbindung ist merkwürdig wegen der Leichtigkeit, womit sie sich bei der Glühhitze entzündet und ohne Mitwirkung äufserer Wärme zu brennen fortfährt, wobei das neugebildete Oxyd in blumenkohlähnlichen Verästelungen herauswächst. Bisweilen erhitzt es sich dabei so, dafs ein grofser Theil wegraucht. Dieses gemengte Oxyd macht die Base des Emails und der Glasur auf unseren weifsen Kachelöfen aus, so wie ich es schon im ersten Theil S. 416. angeführt habe. 19 Th. Blei mit 29 Th. Zinn geben ein leichtflüssiges Gemenge, wovon die sogenannten Fahluner Brillanten verfertigt werden. Man setzt einige gläserne Röhren zusammen, welche man eine jede an dem einen Ende zusammengeschmolzen, in Form von Brillanten geschliffen und wohl polirt hat, und bildet aus diesen die Figur von den zusammengefügten Brillanten, die man nachmachen will. Darauf wird das Gemenge geschmolzen, und wenn es so abgekühlt ist, dafs sich etwas davon an einem eingetauchten Glase anhängt, so wird die Oberfläche mit einem Kartenblatt wohl abgeschäumt, und die geschliffenen Röhren ins klare Metall eingetaucht, wobei eine dünne Lage davon erstarrt. Sie

fällt nach der Abkühlung leicht ab, und sieht dann aus wie eine Zusammenfassung von erhabenen, geschliffenen Steinen. Faſst man ein gröſseres Brennglas in einer Korkscheibe ein, und taucht es auf gleiche Art ins abgestrichene, blanke Metall ein, so erhält man einen Brennspiegel von halb so groſser Focaldistanz als diejenige des Brennglases. Ich habe oft durch Eintauchen gröſserer Retorten, wodurch ich ein Segment von 20° gewonnen habe, kleine sehr vortreffliche Brennspiegel erhalten. Sie müssen einige Mal eingetaucht werden, um die gehörige Dicke zu bekommen und auf der Hinterseite mit Gyps übergossen werden. Die polirte Seite hält sich gut in der Luft, wenn sie gegen Staub verwahrt wird, aber sie läſst sich nicht anrühren und kann nicht reingemacht werden, ohne geritzt zu werden und ihre Politur zu verlieren. Ein Gemenge von 1 Th. Blei, 1 Th. Zinn und 2 Th. Wismuth oder von 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn, ist so leichtflüssig, daſs es in kochendem Wasser schmilzt. Letztere dieser Mischungen wurde von Newton erfunden, woher das Gemenge Newtons leichtflüssiges Metall genannt worden ist. Kühlt man es schnell in kaltem Wasser ab, nimmt es sogleich heraus und legt es in die Hand, so wird es nach einigen Augenblicken wiederum so heiſs, daſs es brennt. Die Ursache davon ist das Erstarren und die Krystallisation der inneren Theile, wobei ihr gebundener Wärmestoff sich entbindet und sich der vorher erstarrten und abgekühlten Oberfläche mittheilt. Setzt man $\frac{1}{16}$ des Gewichts der Masse Quecksilber zu, so wird sie noch leichtflüssiger. Man macht davon Theelöffel, die sich erweichen und schmelzen, wenn sie in recht warmes Theewasser eingetaucht werden. Man belegt gläserne Röhren inwendig mit diesem Gemenge, wenn es geschmolzen, in die Röhre hineingesogen, und sogleich wieder herausgelassen wird, wobei ein dünnes, spiegelglänzendes Häutchen an der inwendigen Seite der Röhre sitzen bleibt. Ich habe schon beim Zinn erwähnt, wie man mit einer ähnlichen Mischung gläserne Kugeln belegt.

Bleisalze.

Das Blei bildet nur eine Art Salze, deren Base das gelbe Oxyd ist und von welchen sich die auflöslichen dadurch auszeichnen, dafs sie einen zuckersüfsen, zusammenziehenden Geschmack haben, farbenlos sind, von schwefelsauren und blausauren Salzen mit weifser, und von Schwefelwasserstoffgas und Hydrothionalkali mit schwarzer Farbe niedergeschlagen werden. Die Bleisalze sind so äufserst empfindlich gegen die Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas, dafs wenn man mit der Auflösung eines Bleisalzes auf ein Papier schreibt und die Schrift auf eine Seitenpappe eines Buchs legt, und auf die andere ein in eine Auflösung von Schwefelalkali eingetauchtes Papier, so findet man nach einer Weile die vorher unsichtbare Schrift geschwärzt. Dieses hat zu einer sogenannten sympathetischen Tinte von einem auflöslichen Bleisalze Anlafs gegeben, wovon die Buchstaben nach dem Trocknen unsichtbar sind, aber hervorkommen, wenn man sie, Zeile für Zeile, über die Oeffnung eines Gefäfses führt, worin eine Auflösung von Schwefelalkali sich befindet. — Zinn und Zink schlagen das Blei aus seinen Auflösungen in metallischer Form nieder.

Schwefelsaures Bleioxyd kommt krystallisirt im Mineralreich vor. Man erhält es durch Kunst, wenn ein auflösliches Bleisalz mit Schwefelsäure oder mit einem schwefelsauren Salze niedergeschlagen wird. Es ist ein weifses, schweres, unauflösliches Pulver. Dabei mufs man jedoch bemerken, dafs es nicht völlig unauflöslich ist und dafs Bleisalze die Schwefelsäure nie vollkommen niederschlagen, sondern, eines Ueberschusses von Bleisalz ungeachtet, immer einen kleinen Hinterhalt von Schwefelsäure in der Flüssigkeit zurücklassen. Dieses Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Geglüht wird es nicht verändert. Von der Kohle wird es zu Schwefelblei reducirt; es wird in geringer Quantität von der Salpetersäure aufgelöst und von concentrirter Salzsäure zum Theil

zersetzt. Schwefelsäure ist ein so schlechtes Auflösungsmittel für Blei, dafs sie nicht nur das Blei wenig angreift, wenn sie in concentrirtem Zustande damit gekocht wird, sondern sie benimmt auch der Salpetersäure den gröfsten Theil ihrer Auflösungsfähigkeit, wenn die etwas concentrirten Säuren zusammengemischt und mit metallischem Blei digerirt werden. Schweflichtsaures Bleioxyd ist in Wasser unauflöslich, wird geglüht zu einem Gemenge von schwefelsaurem Blei und Schwefelblei verwandelt. Concentrirte Salpetersäure ändert es zu schwefelsaurem Blei um. Salzsäure und Schwefelsäure jagen daraus schweflichte Säure fort. Das unterschweflichtsaure Bleioxyd wird nach Herschel erhalten, wenn ein auflösliches Bleisalz in eine Auflösung von unterschweflichtsaurem Kali getröpfelt wird. Der zuerst gebildete Niederschlag löst sich wieder auf, aber er wird nachher beständig. Es ist nach dem Trocknen ein weifses, mehlichtes Pulver, welches zu seiner Auflösung 32,66 Th. Wasser nöthig hat. Bis nahe an + 100° erwärmt, wird es schwarz, und bei einer höheren Temperatur entzündet es sich und glimmt wie Feuerschwamm, auch nachdem man es vom Feuer genommen hat. In trockener Destillation giebt es schweflichtsaures Gas und verwandelt sich zu einem Gemenge von Schwefelblei mit etwas schwefelsaurem Bleioxyd. Salpetersaures Bleioxyd erhält man, wenn man Blei in Salpetersäure auflöst und die Auflösung zur Krystallisation abdampft. Es schiefsen Krystalle an, die bisweilen durchsichtig, bisweilen weifs und undurchsichtig sind; es wird in $7\frac{1}{2}$ Th. kaltem und in viel weniger siedend heifsem Wasser aufgelöst; ist in Alkohol unauflöslich; zerknistert, wenn es in Krystallen auf's Feuer geworfen wird. Dieses Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Es schmilzt geglüht und wird dabei zersetzt, giebt Sauerstoffgas und salpetrichtsaures Gas, und es bleibt endlich gelbes Oxyd zurück. — Wenn eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd mit kaustischem Ammoniak so niedergeschlagen wird, dafs sich jedoch die ganze Menge des Bleioxyds nicht niederschlägt, so erhält man ein weifses

Pulver, welches sich nur wenig in Wasser auflöst und einen reinen, zusammenziehenden Geschmack hat. Dieses Pulver ist basisches salpetersaures Bleioxyd, und die Säure sättigt darin doppelt so viel Basis, als im neutralen Salze. Man kann dieses basische Salz auch erhalten, wenn eine verdünnte Auflösung des neutralen Salzes mit feingeriebenem Bleioxyd gekocht wird. Es ist in kaltem Wasser schwerauflöslich, aber wird in gröſserer Menge von kochendem Wasser aufgelöst. Langsam abgedampft schieſst es in kleinen, durchsichtigen Krystallkörnern an, die, wenn sie erhitzt werden, mit auſserordentlicher Heftigkeit zerknistern. Sie enthalten kein chemisch gebundenes Wasser. Die Salpetersäure giebt mit dem Bleioxyd noch zwei basische Salze mit einem gröſseren Ueberschuſs von Base. Wenn salpetersaures Bleioxyd mit Ammoniak niedergeschlagen wird, so daſs nur ein sehr geringer Ueberschuſs von Ammoniak in der Flüssigkeit zurückbleibt, oder falls der Ueberschuſs von Ammoniak so nahe als möglich durch Zusatz von salpetersaurem Blei weggenommen wird, so daſs die Flüssigkeit nach einer kurzen Digestion nicht mehr nach Ammoniak riecht, aber raucht, wenn ein in Salzsäure getauchter Pfropfen daran genähert wird, so erhält man ein basisches Salz, worin die Säure 3 Mal so viel Base als im neutralen aufnimmt. Es ist ein weiſses Pulver, welches, von reinem Wasser in geringem Grade aufgelöst, aber von solchen Salzen, die seine Zusammensetzung nicht verändern, daraus wieder niedergeschlagen wird. Erhitzt giebt es $3\frac{1}{2}$ pC. seines Gewichts Wasser und wird gelb, aber es erhält beim Erkalten seine weiſse Farbe wieder. Gelinde geglüht giebt es 83 pC. Bleioxyd als ein citronengelbes Pulver. Das Bleioxyd enthält also 2 Mal so viel Sauerstoff als das Wasser. Ueberbasisches salpetersaures Bleioxyd erhält man, wenn salpetersaures Bleioxyd mit überschüssigem kaustischen Ammoniak digerirt wird. In diesem Salze sättigt die Säure 6 Mal so viel Base als im neutralen, und man mag auch einen noch so groſsen Ueberschuſs von Ammoniak anwenden, so behält sie die

Säure auf diesem Punkt der Sättigung. Es ist ein schneeweifses, in Wasser beinahe ganz unauflösliches Pulver, welches ein Gefühl von Zusammenziehung auf der Zunge erregt. In Destillation giebt es erst 1,85 pC. Wasser, wird gelb und behält, nachdem es erkaltet ist, diese Farbe. Geglüht bleiben 90,8 pC. eines schönen citronengelben Oxyds zurück. Der Sauerstoff des Wassers beträgt in diesem Salze $\frac{1}{4}$ von demjenigen des Bleioxyds. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist deswegen merkwürdig, weil es einen Wink über die Zusammensetzung der Salpetersäure zu geben scheint. Sowohl bei der Beschreibung von der Salpetersäure als vom Ammoniak haben wir gesehen, dafs einige Umstände Anlafs geben, zu vermuthen, dafs der Stickstoff von gleichen Volumen Sauerstoffs und eines unbekannten Radikals, dem wir hypothetisch den Namen Nitricum gegeben haben, zusammengesetzt sei. Die Salpetersäure wäre also zusammengesetzt entweder aus Stickstoff und Sauerstoff, oder aus Nitricum und Sauerstoff. Im ersteren Fall wäre ihre Sättigungscapacität in ihren neutralen Salzen $\frac{1}{5}$, und im letzteren $\frac{1}{6}$ ihres Sauerstoffgehalts. Aber in den hier beschriebenen Salzen verhalten sich die Quantitäten der Base zu derjenigen der Säure wie 1, 2, 3 und 6, und ich habe keine basischen Salze erhalten können, die den fehlenden Zahlen 4 und 5 entsprechen. Nach der ersteren Idee von der Zusammensetzung der Säure ist der Sauerstoff derselben ein Multipel nach 5, $2\frac{1}{2}$, $1\frac{2}{3}$ vom Sauerstoff der Base, und im überbasischen Salze enthält die Base $1\frac{1}{5}$ Mal so viel Sauerstoff als die Säure. Wenn im Gegentheil, nach der letzteren Idee, die Sättigungscapacität der Säure im neutralen Salze $\frac{1}{6}$ ihres Sauerstoffgehalts wäre, so wäre der Sauerstoff in der Säure ein Multipel des Sauerstoffs in der Base mit 6, 3, 2, und im überbasischen Salze enthalten die Säure und die Base eine gleiche Quantität Sauerstoff. Diese letzteren Verhältnisse stimmen mit dem, was wir bei den Salzen anderer Säuren gefunden haben, überein, da im Gegentheil die übrigen nichts Entsprechendes besitzen, aufser bei den phosphorsauren und ar-

seniksauren Salzen, welche jedoch bisher kein, dem des überbasischen Bleisalzes ähnliches Verhalten gezeigt haben. Salpetrichtsaures Bleioxyd wird in nicht weniger als 3 verschiedenen Sättigungsstufen erhalten, in welchen das relative Verhältniſs der Base wie 1, 2 und 4 ist. Wenn man 100 Th. salpetersaures Bleioxyd in Wasser auflöst und die Auflösung mit 78 Th. dünn ausgeklopftes metallisches Blei kocht, so wird das Blei aufgelöst, und es entwickelt sich eine kleine Quantität Stickstoffoxydgas. Nach der Auflösung des Blei's hat man eine gelbe Flüssigkeit, die erkaltet als eine schuppige Krystallisation eines goldgelben, glänzenden Salzes fällt, welches basisches salpetrichtsaures Bleioxyd ist. Dieses Salz reagirt alkalisch auf geröthetem Lackmuspapier, läſst sich in kaltem Wasser nur schwer auflösen, und die Auflösung wird trübe, wenn das Wasser atmosphärische Luft oder Kohlensäure enthält. Concentrirte Säuren entwickeln daraus salpetrichte Säure als einen dicken, dunkelrothen Rauch. Bei einer höheren Temperatur wird es ohne zu schmelzen zersetzt, und giebt theils flüssige, d. i. wasserhaltige, theils gasförmige salpetrichte Säure. Dieses Salz wurde von Proust zuerst entdeckt, welcher seine Bildung der Reduction des Bleioxyds zu einer niedrigeren Oxydationsstufe zuschrieb. Wenn 100 Th. dieses Salzes in $+75°$ warmen Wasser aufgelöst und mit 35 Th., vorher mit 4 Th. Wasser verdünnter, concentrirter Schwefelsäure gemischt werden, so wird die Hälfte des Bleioxyds davon gesättigt, und man erhält eine dunkelgelbe Auflösung von neutralem salpetrichtsauren Bleioxyd. Man kann es auch erhalten, wenn das basische Salz, zu einem Pulver gerieben, mit lauwarmen Wasser übergossen und ein Strom von kohlensaurem Gas durch die Mischung geleitet wird, bis die überschüssige Base mit Kohlensäure gesättigt ist. Die erhaltene gelbe Auflösung wird in luftleerem Raume über Schwefelsäure abgedampft, wobei das Salz in dunkelgelben Krystallen anschieſst, die der Form nach dem salpetersauren Bleioxyd gleichen. Sie enthalten $5\frac{2}{5}$ pC. Wasser. Dieses Salz ist in Wasser auflöslicher als das

das letztgenannte. Dampft man die Auflösung in offener Luft ab, so oxydirt sich die Säure zu Salpetersäure, und es bildet sich salpetersaures Bleioxyd. Wird die Auflösung über 80 Grade erhitzt, so giebt sie, so wie alle salpetrichtsaure Salze, Stickstoffoxydgas, und es bildet sich basisches salpetersaures Bleioxyd. Erhitzt man das trokkene Salz in einer Retorte, so schmilzt es zur braunen, undurchsichtigen Flüssigkeit, geräth in Kochen und wird zerstört, aber es erhält sich lange flüssig. Es bleibt endlich ein zusammengebacktes Bleioxyd zurück. Ueberbasisch salpetrichtsaures Bleioxyd wird erhalten, wenn 1 Th. salpetersaures Bleioxyd in 50 Th. Wasser aufgelöst, in einem langhalsigen gläsernen Kolben mit $1\frac{1}{2}$ Th. dünn ausgeklopftem Blei, so lange sich etwas Blei auflöst, gekocht wird. Während des Erkaltens der Flüssigkeit schiefst dieses Salz in kleinen ziegelfarbigen Schuppen an, die öfters in halbkugelförmigen Gruppen zusammensitzen. Ist die Flüssigkeit zu concentrirt, so bleibt es nicht aufgelöst, sondern es setzt sich dann während des Kochens aufs Blei ab; die Farbe desselben ist dann weit blasser, obgleich die Zusammensetzung dieselbe ist. In kaltem Wasser läfst es sich sehr schwer auflösen, reagirt stark alkalisch, und wird in der Luft gar nicht verändert. Bei einer höheren Temperatur giebt es zuerst 1,88 pC. Wasser und nachher seine Säure ab, und es bleibt endlich Bleioxyd zurück, welches die Form des angewandten Salzes behält. Die Säure nimmt darin 4 Mal so viel Basis als im neutralen auf. Die salpetrichtsauren Bleisalze verhalten sich in Hinsicht der Hypothese über die Zusammensetzung der Salpetersäure, eben so wie die salpetersauren. Ist der Stickstoff ein einfacher Körper, so ist der Sauerstoff der salpetrichten Säure in den 2 ersten Salzen 3 und $1\frac{1}{2}$ Mal so grofs als in der Base, und im überbasischen beträgt der Sauerstoff der Base $1\frac{1}{3}$ Mal so viel als in der Säure, und man kann nicht einsehen, warum die Vermehrung der Base hier nicht demselben Gesetze, wie bei andern Säuren, worin der Sauerstoff 3 Mal so grofs als in der Base ist, folgen sollte. Ist im

Gegentheil der Stickstoff zusammengesetzt, so haben die ersten zwei Salze 4 und 2 Mal so viel Sauerstoff als die Base, und die letzteren gleichen Sauerstoffgehalt wie diese. — Ehe ich die salpetrichtsauren Bleisalze verlasse, werde ich einige Worte über den Prozefs zu ihrer Darstellung anführen, welcher viel verwickelter ist, als es beim ersten Anblick scheinen könnte. Ich habe erwähnt, dafs er von einer Entwickelung von Stickstoffoxydgas begleitet wird, dessen Bildung jedoch von der Wirkung des Blei's auf die im Salze befindliche Salpetersäure nicht herrühren kann, wenn diese zu salpetrichter Säure reducirt werden soll. Sie rührt auch nicht davon her, sondern sie hängt von der Zersetzung des salpetrichtsauren Salzes ab, welches sich schon gebildet hat, weil die salpetrichtsauren Salze, wie ich im ersten Theil bei diesen Salzen angeführt habe, durch Kochen in salpetersaure zersetzt werden, und zwar so, dafs sich Stickstoffoxydgas entwickelt. Zwischen + 50° und + 55° fängt die Wirkung des Blei's auf die Salze an; aber wenn die Bleiauflösung mit dem eingelegten Blei bei einer Temperatur zwischen + 69° und + 78° gehalten wird, so löst sich das Blei schneller auf und die Flüssigkeit wird gelb, ohne dafs sich eine Gasart entwickelt. Erst wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von + 80° und darüber erreicht hat, fängt das Gas an sich zu entwickeln. Die Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds kann in 3 Perioden eingetheilt werden. In der ersteren werden anfangs basisches salpetersaures und neutrales salpetrichtsaures Bleioxyd gebildet, und dieses fährt fort, bis das Salz noch einmal so viel Blei, als es vorher enthielt, aufgenommen hat, und die Flüssigkeit setzt beim Erkalten ein Gemenge von basischem salpetersauren und basischem salpetrichtsauren Bleioxyd ab. Die zweite Periode dauert, bis die Flüssigkeit $1\frac{1}{4}$ Mal so viel Blei als sie vorher enthielt, d. i. 78 pC. vom Gewicht des Salzes, aufgelöst hat; die ganze Menge des basischen salpetersauren Bleioxyds hat sich dann zu basischem Salze verwandelt, worin die Säure 3 Mal so viel von der Base aufnimmt als im neutralen. Wenn die Flüssigkeit erkal-

tet, setzt sich jetzt eine Mischung von diesem Salze mit dem ersten basischen salpetrichtsauren in einer solchen Proportion ab, daſs $\frac{1}{3}$ der Salpetersäure sich noch unzersetzt im vorigen befindet und $\frac{2}{3}$ davon, in salpetrichte Säure verwandelt, in letzterem zurückbleiben. Bei der dritten Periode fängt das salpetrichtsaure Salz an überbasisch zu werden, erst durch die Zersetzung des salpetersauren Salzes, und dann durch Zersetzung einer Quantität salpetrichter Säure des noch rückständigen ersten basischen salpetrichtsauren Salzes, wodurch sich also, gegen das Ende der Operation, durch die Oxydation des Blei's Stickstoffoxydgas entwickelt. Wenn die ganze Quantität der salpetrichten Säure zu einem überbasischen Salze verwandelt ist, so haben 100 Th. salpetersaures Bleioxyd 137$\frac{1}{2}$ Th. Blei aufgelöst, oder 2$\frac{1}{5}$ Mal so viel als es vorher enthielt. Es ist jedoch schwer, diese ganze Quantität aufzulösen; man kommt leicht zu 130; aber man muſs es lange kochen lassen, um zu 135 hinauf zu kommen, und immer bleibt durch die Verdünnung des letzten Rückstandes und durch die Auflösung des schon gebildeten überbasischen Salzes eine kleine Portion vom ersten basischen Salze in der Flüssigkeit unzersetzt zurück. — S a l z s a u r e s B l e i o x y d. Salzsäure löst metallisches Blei nicht auf und greift es im Kochen sehr unbedeutend an; aber mit Bleioxyd verbindet sie sich leicht zu einem in Wasser ziemlich schwerauflöslichen Salze. Es bedarf zu seiner Auflösung 30 Th. kaltes und 22 Th. kochendheiſses Wasser, und schieſst daraus beim Erkalten in kleinen Prismen oder in langen platten Nadeln wieder an, die kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Salzsaures Bleioxyd absorbirt, nach F a r a d a y's Versuchen, kein Ammoniakgas. Durch Zusatz einer Säure wird es leichtauflöslicher. In Alkohol und sogar in Branntwein ist es unauflöslich, schmilzt erhitzt in verschlossenen Gefäſsen, ohne zersetzt zu werden, und gesteht erkaltet zur weiſsen, hornähnlichen Masse, woher es den Namen Hornblei erhalten hat. In offenen Gefäſsen raucht es stark, es verflüchtigt sich ein Theil davon, und das rückständige enthält einen Ueberschuſs von

32 *

Base und wird gelb. Die Salzsäure giebt mit dem Bleioxyd 2 basische Salze, worin sie 4 und 8 Mal so viel Base als im neutralen Salze aufnimmt. Das erste dieser Salze erhält man, wenn das neutrale Salz in kochendem Wasser aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird. Es ist ein weiſses, in Wasser unauflösliches Pulver, welches bei allen den Gelegenheiten gebildet wird, wenn basische Bleisalze mit Flüssigkeiten gemischt werden, die salzsaure Salze enthalten. Es enthält 7 pC. Wasser, welches entweicht, wenn das Salz bis zum Glühen erhitzt wird, wobei es eine blaſsgelbe Farbe annimmt. In der Rothglühhitze schmilzt es zur hellgelben Masse. Das zweite oder das überbasische Salz erhält man, wenn 10 Th. reines Bleioxyd mit 1 Th. reinem Salmiak gemischt und zum Schmelzen erhitzt werden. Die Salzsäure verbindet sich dann mit dem Bleioxyd, und das Ammoniak wird zersetzt, wobei sein Wasserstoff eine Portion Bleioxyd zu metallischem Blei reducirt, welches zu Boden sinkt. Wird die geschmolzene Masse langsam abgekühlt, so bildet sie cubische Krystalle. Die erstarrte Masse hat ein blättriges krystallinisches Gefüge, und wenn das Bleioxyd rein war, eine schöne und reiche gelbe Farbe, so daſs sie zur Malerfarbe angewandt wird. Man nennt sie im Handel Caſslergelb. Es wurde von Turner entdeckt, der es durch Digestion des Bleioxyds mit der Hälfte seines Gewichts salzsaurem Natron erhielt, welches mit Wasser zu einem Brei angerührt wurde. Bei dieser Operation schwillt das Bleioxyd zu weiſsem Pulver auf, und ein Theil des Natrons wird in den freien und kaustischen Zustand versetzt. Die alkalische Flüssigkeit, welche ein wenig aufgelöstes Blei enthält, wird abgegossen und das basische Bleisalz gewaschen, getrocknet und geschmolzen. Im Schmelzen verliert es sein chemisch gebundenes Wasser und wird gelb. Nach Vauquelin braucht man zu 7 Th. Bleioxyd nur 1 Th. salzsaures Natron. Salpetersäure löst die überschüssige Base auf und verwandelt das Salz in ein neutrales. Kaustisches Kali löst es ohne Rückstand auf. — Oxydirt

salzsaures Bleioxyd erhält man, wenn Bleioxyd in oxydirter Salzsäure aufgelöst wird. Es läſst sich leichter als das salzsaure Salz in Wasser auflösen. Abgedampft krystallisirt es in glänzenden Blättern. Salzsäure-Superoxydul, in eine Mischung von Bleioxyd und Wasser geleitet, giebt, wie wir vorher gesehen haben, salzsaures Blei und braunes Blei-Superoxyd. Jodsaures Bleioxyd bildet ein schönes, citronengelbes, schwerauflösliches Pulver, welches von kaustischem Kali aufgelöst wird. Oxydirt jodsaures Bleioxyd wird als ein weiſses Pulver niedergeschlagen, aber löst sich in einem Ueberschuſs von Säure auf. Phosphorsaures Bleioxyd kommt in der Natur vor, ist dann beinahe immer krystallisirt und bildet regelmäſsige, 6 seitige Prismen. Durch Kunst hervorgebracht, bildet es ein weiſses, unauflösliches Pulver. Es wird sowohl von Salpetersäure, als von kaustischem Kali und Natron aufgelöst. Bei einer höheren Temperatur schmilzt es und krystallisirt während des Erkaltens. Schmelzt man eine kleine Kugel davon vor dem Löthrohr, so schieſst es im Augenblick des Gestehens zu einem Polygon mit bisweilen groſsen und deutlichen Facetten an. Im Moment des Gestehens wird die Kugel wieder auf einem Augenblick glühend. Dieses Salz wird bei einer höheren Temperatur von Kohlenpulver äuſserst langsam zersetzt; man erhält Phosphor, und es bleibt Blei zurück. Phosphorsaures Bleioxyd bildet mit dem salpetersauren Bleioxyd leicht Doppelsalze; man muſs es daher nicht aus salpetersaurem Bleioxyd niederschlagen, sondern sich bei dieser Operation entweder des salzsauren Bleioxyds bedienen, oder das salpetersaure Bleioxydsalz in die Auflösung des phosphorsauren gieſsen. Saures phosphorsaures Bleioxyd erhält man, wenn eine kochendheiſse Auflösung von salzsaurem Bleioxyd in eine Auflösung von saurem phosphorsauren Natron gegossen wird. Der Niederschlag ist ein weiſses Pulver, welches durch Waschen mit kochendheiſsem Wasser nicht zersetzt wird. Die Säure nimmt darin bloſs $\frac{3}{4}$ so viel Basis als im neutralen auf. Basisches phosphorsaures Bleioxyd

bekommt man, wenn das neutrale Salz, in noch nassem Zustande, mit Ammoniak digerirt wird. Die Säure ist darin mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Basis, als im neutralen, gesättigt. Auf Kohle vor dem Löthrohr wird die überschüssige Basis reducirt und das neutrale Salz schmilzt zu einer Perle. Phosphorichtsaures Bleioxyd erhält man, wenn die Verbindung der Salzsäure mit der phosphorichten Säure durch kaustisches Ammoniak gesättigt, und die Auflösung zu einer kochendheiſsen Auflösung von salzsaurem Bleioxyd gemischt wird. Der dabei entstehende Niederschlag ist voluminös und ist ein Doppelsalz von salzsaurem und phosphorichtsaurem Bleioxyd, aus welchem das salzsaure Salz mit kochendheiſsem Wasser ausgezogen werden kann. Man setzt das Waschen fort, bis eine kleine Portion des Niederschlages, in Salpetersäure aufgelöst, von salpetersaurem Silberoxyd nicht niedergeschlagen wird. Das erhaltene Salz ist weiſs. Es enthält $3\frac{1}{4}$ pC. Wasser, dessen Sauerstoff die Hälfte des im Bleioxyd befindlichen ausmacht. In Destillationsgefäſsen erhitzt, giebt es ein wenig Phosphor und Phosphorwasserstoff, und es bleibt basisches phosphorsaures Bleioxyd in der Retorte zurück. Von kalter Salpetersäure wird es aufgelöst, ohne daſs sich die phosphorichte Säure in Phosphorsäure verwandelt. Ammoniak zieht einen Theil der phosphorichten Säure aus und giebt ein basisches Salz, worin die Säure mit 3 Mal so viel Basis als im neutralen Salze verbunden zu sein scheint. Kohlensaures Bleioxyd kommt in halbdurchsichtigen, weiſsen Krystallen angeschossen, deren Grundfigur ein rectanguläres Octaëder ist, im Mineralreich vor. Es wird durch Kunst bereitet und erhält dann den Namen Bleiweiſs, welches man sowohl, wenn Bleisalze mit kohlensauren Alkalien niedergeschlagen werden, als wenn metallisches Blei bei $+45°$ Dämpfen von Essig ausgesetzt wird, erhält. Die letztere Operation wird im Groſsen angewandt, und das dabei erhaltene kohlensaure Blei hat, auſser den geringeren Bereitungskosten, die Eigenschaft, vor dem mit Alkali niedergeschlagenen voraus, als Malerfarbe besser zu decken. Man bereitet es

folgendermaſsen: In einen steinernen Krug gieſst man Essig ein, und zwei Zoll über die Oberfläche des Essigs stellt man auf ein Kreuz von Holz eine Rolle von ausgeplattetem Blei, welche 6 Fuſs lang, 6 Zoll breit und ungefähr $\frac{1}{10}$ Zoll dick ist. Es ist los zusammengerollt, so daſs die Wände ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll von einander abstehen. Der Krug wird in ein Bett von gehacktem Stroh, das mit Pferdeurin befeuchtet wird, oder in ein Bett von Gerberlohe gesetzt und mit einer Bleiplatte belegt. Nach ungefähr vier Wochen ist die Oberfläche des Blei's mit einer Rinde von Bleiweiſs bedeckt, die durch's Aufrollen des Blei's losgebrochen und darauf mit einer Metallbürste abgekratzt wird. Das unverzehrte Blei wird wieder eingesetzt, bis es in kohlensaures Blei völlig verwandelt ist. Das erhaltene Bleiweiſs wird zu Pulver gemahlen und geschlämmt. Bei dieser Gelegenheit ist es für die Weiſse der Farbe höchst wesentlich, daſs die Bleiplatten so dünn sind, daſs sie völlig durchfressen werden, denn sonst wird das Weiſse vom unangegriffenen Metall, welches sich als eine graue Rinde mit der inneren Lage von Bleiweiſs mischt, beschmutzt. Die Erfahrung hat gelehrt, daſs bei einer Temperatur unter + 35° das Bleiweiſs immer mit grauen metallischen Bleitheilen gemischt, da es im Gegentheil bei der Temperatur, die + 50° übersteigt, gelblich wird. Wie der Essig dabei wirkt, ist nicht hinreichend ausgemittelt. Versuche, die in diesen letzteren Jahren im Groſsen sind angestellt worden, haben gezeigt, daſs, je besser die Luft ausgeschlossen wird, desto schöner das Bleiweiſs ausfällt; man hat also Ursache zu vermuthen, daſs der Essig sowohl den Sauerstoff als die Kohlensäure dem Bleiweiſs abgiebt, wobei er vermuthlich zu derselben ätherartigen Flüssigkeit verwandelt wird, die man erhält, wenn essigsaure Metallsalze destillirt werden. Die hier angeführte Methode, Bleiweiſs darzustellen, wird meistens in Holland angewandt; man nennt deswegen die auf diese Art bereitete Waare, Holländisches Bleiweiſs. Man erhält es nie völlig weiſs, weil, da die Masse durch die Verwesung des mit Urin gemischten Strohes oder der

Lohe erwärmt werden soll, ein wenig Schwefelwasserstoff entsteht, welcher vom Blei gebunden wird. In England wird Bleiweiſs von einer weit weiſseren Farbe gemacht, dessen Bereitung geheim gehalten wird. Es ist wahrscheinlich, daſs diese Bereitung von der vorhergehenden nur durch die Art der Erwärmung abweicht. Das dabei angewandte Blei ist in Form von Gittern gegossen. In Frankreich und bei uns in Schweden wird das Bleiweiſs aus basischem essigsauren Bleioxyd gemacht, welches man in Wasser auflöst, und durch welches man einen Strom von kohlensaurem Gas leitet. Dieses Gas ist aus brennenden Kohlen entwickelt. Das Salz wird dadurch in ein neutrales verwandelt, während daſs sich kohlensaures Bleioxyd niederschlägt. Dieses wird darauf gewaschen, auf einer steinernen Platte gemahlen, um mehr zusammenhängend zu werden, und bei einer allmählig vermehrten Hitze in porösen Gefäſsen von Thon getrocknet. Es ist schneeweiſs, deckt nicht völlig so gut wie das holländische, aber kann zu einem niedrigeren Preise bereitet werden. Das neutrale essigsaure Blei wird durch Maceration mit neuem Bleioxyd (Glätte) in ein basisches Salz verwandelt und aufs Neue mit kohlensaurem Gas niedergeschlagen. Diese Methode wurde zuerst von Thenard angegeben und von Roard im Groſsen ausgeführt. Kohlensaures Bleioxyd wird nach Klaproth im Kochen von kaustischem Kali aufgelöst; und die Auflösung setzt, während der Abkühlung, kleine silberweiſse Schuppen ab, die vom Lichte grau gefärbt werden. Abgedampft giebt es eine braunrothe, schuppige, glänzende Masse, die, bei der Auflösung in Wasser, eine Menge kleiner, glänzender, zinnoberrother Schuppen unaufgelöst zurückläſst. Salpetersaurer Kalk wird von kohlensaurem Bleioxyd im Kochen zersetzt; man erhält kohlensauren Kalk und salpetersaures Bleioxyd. Das kohlensaure Bleioxyd enthält kein Wasser. Fluſsspathsaures und boraxsaures Bleioxyd sind beide unauflöslich, und schmelzen bei einer höheren Temperatur. Das fluſsspathsaure Salz wird durch einen Ueberschuſs von Fluſsspathsäure sowohl, als in Salpeter-

säure und Salzsäure aufgelöst. Selensaures Bleioxyd ist ein weiſses, schweres Pulver, welches schnell zu Boden sinkt. Es bildet sich, wenn Selensäure mit einem aufgelösten Bleisalze gemischt wird, und die Selensäure nimmt das Bleioxyd sowohl von der Salzsäure als von der Salpetersäure. Es wird in geringer Quantität in Wasser aufgelöst, aber seine Auflösung wird nicht durch überschüssige Säure bewirkt, und es bildet kein Biseleniat. Es schmilzt, so wie salzsaures Bleioxyd, aber fordert dazu eine höhere Temperatur als dieses. Die geschmolzene Masse ist gelblich und durchsichtig, aber sie wird beim Erkalten wieder weiſs und undurchsichtig. In der Weiſsglühhitze geräth das Salz ins Kochen und es sublimirt sich Selensäure. Nach einer Weile hört das Kochen auf. Es hat sich dann ein basisches Salz gebildet, welches nach dem Erkalten halbdurchsichtig ist und einen grobkrystallinischen Bruch hat. Dieses basische Salz wird durch die Wirkung des Ammoniaks auf das neutrale nicht erhalten. Arseniksaures Bleioxyd kommt, in regelmäſsigen 6seitigen Prismen krystallisirt, in der Natur vor; aber es findet sich selten und ist gewöhnlich immer etwas mit phosphorsaurem Bleioxyd gemischt. Durch Kunst bereitet, bildet es ein weiſses Pulver. In Wasser ist es unauflöslich. Durch Salpetersäure und Salzsäure wird es aufgelöst. Es schmilzt in der Weiſsglühhitze zum undurchsichtigen, gelblichen Glase. Wird das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak behandelt, so erhält man ein ebenfalls unauflösliches, weiſses, pulverförmiges, basisches Salz, worin die Säure $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Base als im neutralen aufnimmt. Die Verwandtschaft der Säure zum Bleioxyd ist so groſs, daſs wenn ein neutrales arseniksaures Salz mit neutralem essigsauren Bleioxyd gemischt wird, sich das basische Salz niederschlägt, und es bleibt freie Essigsäure in der Auflösung zurück. Arsenichtsaures Bleioxyd wird in zwei Sättigungsstufen erhalten. Das neutrale, worin die Säure 3 Mal so viel Sauerstoff als die Base enthält, bekommt man, wenn arsenichtsaures Ammoniak mit neutralem essigsauren Bleioxyd nieder-

geschlagen wird; und das basische, worin die Säure doppelt so viel Base aufnimmt, wenn man basisches essigsaures Bleioxyd zum Niederschlagen anwendet. Beide sind weiſs, pulverförmig, enthalten chemisch gebundenes Wasser und schmelzen im Feuer zum gelblichen Glase, welches besonders idioelektrisch ist. Molybdänsaures Bleioxyd ist ein auflösliches Pulver. Es wird sowohl von Salpetersäure als von kaustischen Alkalien aufgelöst und kommt in der Natur krystallisirt vor. Seine primitive Form ist ein rectanguläres Octaëder, aber es bildet öfters rechtwinklige Tafeln, die eine hellgelbe oder feuerrothe Farbe haben. Auf glühende Kohlen gelegt, zerknistert es, und schmilzt endlich zur gelben Masse. Wolframsaures Bleioxyd bildet ein weiſses, unauflösliches Pulver. Es kommt als eine groſse Seltenheit in der Natur vor, und bildet eine gelbliche, halbdurchsichtige, nicht krystallisirte Masse, worin die Säure 3 Mal so viel Sauerstoff als die Base enthält; da im Gegentheil der Sauerstoff in dem durch Kunst bereiteten Salze in der Säure 6 Mal so viel Sauerstoff als in der Base enthält. Chromsaures Bleioxyd kommt im Mineralreich krystallisirt vor. Seine Farbe ist schön feuerroth, und die Krystalle zeichnen sich durch eine Fähigkeit, das Licht zu brechen, aus, welche diejenige der meisten Körper übertrifft. Durch Kunst wird diese Verbindung bereitet, wenn salpetersaures Bleioxyd mit chromsaurem Kali niedergeschlagen wird, wobei es ein schönes dunkelgelbes Pulver bildet, dessen Farbe tiefer oder heller ausfällt, je nachdem die Auflösung, woraus es niedergeschlagen ward, mehr oder weniger gesättigt war. Hatte sie überschüssige Säure, so ist der Niederschlag citronengelb; war sie neutral, so hat er eine orangengelbe Farbe, und hatte sie einen Ueberschuſs von Alkali, so ist es gelbroth, bisweilen tiefroth. Die Farbennuançe wechselt auch, je nachdem das Niederschlagen in kalter oder warmer Auflösung geschehen ist, obgleich die dunklere Farbe, welche es in Wärme annimmt, jedoch meistens verschwindet, während daſs die Flüssigkeit kalt wird. Diese Verbindung ist in Säuren

wenig auflöslich, wird sehr leicht zersetzt, wenn es, gepulvert, mit einer Mischung von Salzsäure und Alkohol übergossen wird, wobei Salzäther sich entwickelt, salzsaures Chromoxyd in der Flüssigkeit aufgelöst wird, und salzsaures Bleioxyd unaufgelöst zurückbleibt. Von kaustischem Kali wird es gänzlich aufgelöst. Ihrer schönen gelben Farbe wegen wird diese Verbindung als Malerfarbe angewandt, und übertrifft, in dieser Hinsicht, alle andere gelbe Mineralfarben. Sie wird im Handel Chromgelb genannt, und kommt sowohl von einer dunkeleren als von hellerer Nuance vor. Man hat auch versucht, durch Beizen in einem Bleisalz und Eintauchen in chromsaures Alkali, diese Farbe an Zeuge zu befestigen. Die Farbe kann Säuren gut vertragen, aber sie wird von Lauge und Seife weggenommen, weil chromsaures Bleioxyd von den Alkalien zersetzt wird. Antimonsaures Bleioxyd bildet einen weifsen, käseähnlichen Niederschlag, welcher in Wasser völlig unauflöslich ist. Erhitzt giebt es Wasser ab und wird gelb; schmilzt nicht, aber wird auf Kohle vor dem Löthrohr mit einer kleinen Verpuffung reducirt und giebt Antimonblei. Von Säuren wird es unvollkommen zerlegt, auch wenn man es im nassen Zustande damit übergiefst. Dieses Salz wird auch gebildet, wenn man Antimonblei mit Salpetersäure behandelt, obgleich Antimon allein von der Säure nur zum Oxyd oxydirt wird. Tellursaures Bleioxyd ist ein weifser Niederschlag. Es verliert Wasser, wenn es erhitzt wird, und wird gelb. Darauf schmilzt es zu einer halbdurchsichtigen Masse, welche dem Hornblei gleicht. In Säuren wird es aufgelöst. Auf Kohle vor dem Löthrohr wird es mit einer kleinen Verpuffung reducirt und giebt Tellurblei. Essigsaures Bleioxyd, gewöhnlich Bleizucker genannt, wird in England, Holland und Frankreich fabrikmäfsig bereitet. Man hat zwei verschiedene Methoden, um es zu gewinnen: 1) Dünnes, ausgewalztes Blei wird in flache Gefäfse gestellt, die mit der Vorsicht mit destillirtem Essig gefüllt sind, dafs ein Theil jedes kleinen Stückes Blei über dem Essig steht. An

der Oberfläche der Flüssigkeit wird das Blei corrodirt, wonach man es umkehrt, damit neue Theile in die Höhe kommen; und wenn sich der Essig auf diese Art mit Bleioxyd gesättigt hat, wird er zur Krystallisation abgedampft. Diese Operation geht langsam, aber sie hat den Vorzug, daſs man nur ein neutrales Salz bekommt. 2) Bleioxyd (Glätte) wird zur völligen Sättigung in Essig aufgelöst, wobei man ein basisches Salz erhält. Die erhaltene Auflösung wird mit gleichen Theilen destillirtem Essig gemischt, oder bis sie auf Lackmuspapier auf Säure reagirt zur Krystallisation abgedampft. Das Bleisalz schieſst schnell erkaltet in Nadeln, und langsam erkaltet in groſsen, platten, vierseitigen Prismen an. Es hat einen zuckersüſsen und nachher zusammenziehenden Geschmack, wird sowohl in Alkohol als in Wasser aufgelöst. Bei einer erhöheten Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser. In trockner Luft fatiscirt es und wird nach einiger Zeit von der Kohlensäure der Luft zum Theil zersetzt, wobei die Essigsäure verdampft. In luftleerem Raume über Schwefelsäure zerfällt es zum Pulver und verliert sein Krystallwasser gänzlich, welches $14\frac{1}{3}$ pC. vom Gewicht des Salzes ausmacht. Es wird durch Destillation zersetzt und giebt eine bedeutende Menge der ätherartigen Flüssigkeit, die sich gewöhnlich bei der Zersetzung essigsaurer Metallsalze bildet, aber diese wird hier ziemlich frei von eingemischter Essigsäure erhalten. Basisches essigsaures Bleioxyd erhält man, wenn das neutrale Salz in Wasser aufgelöst und mit mehr Bleioxyd digerirt wird, bis die Auflösung auf dem Reactionspapier auf Alkali stark reagirt. Das erhaltene Salz kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern es trocknet zur weiſsen Salzmasse ein, wenn es in einem Destillationsgefäſse oder in luftleerem Raume eingetrocknet wird. Mit undestillirtem Essig bereitet, erhält es gewöhnlich von eingemischten, im Essig aufgelösten Stoffen ein gummiähnliches Ansehen. Man nennt es, in dieser Form, in der Pharmacie Bleiextract *(Extractum Saturni)*. In Alkohol wird es nicht aufgelöst, sondern es wird davon aus seiner concentrirten

Auflösung in Wasser niedergeschlagen. Nach dem Trocknen enthält es kein chemisch gebundenes Wasser. Die Essigsäure ist darin mit drei Mal so viel Base als im neutralen verbunden. Das Salz muſs in gut ausgekochtem Wasser aufgelöst werden; denn in gewöhnlichem Quellwasser wird es von der Kohlensäure und von den salzsauren und kohlensauren Salzen, durch die das Bleioxyd niedergeschlagen wird, zerlegt, während daſs ein entsprechender Theil des Salzes neutral bleibt. Eine schwache Auflösung dieses Salzes in Wasser, mit ein wenig Weingeist gemischt, ist das sogenannte Bleiwasser, welches auch, nach einem Wundarzte in Montpellier, welcher seinen Gebrauch in der Medicin zuerst einführte, den Namen Goulard's Wasser erhalten hat. Auflösungen dieses Salzes trüben sich in der Luft wie Kalkwasser, und können so, wie dieses zur Reinigung der Gase von Kohlensäure, angewandt werden. Ueberbasisches essigsaures Bleioxyd erhält man, wenn das vorhergehende Salz mit einer gröſseren Menge feingeriebenem Bleioxyd, als es aufzulösen im Stande ist, gemischt wird. Das Bleioxyd wird dann zum weiſsen, voluminösen Pulver verwandelt, und die Flüssigkeit verliert den gröſsten Theil ihres Bleigehalts; sein süſser Geschmack verschwindet, und er ist jetzt bloſs zusammenziehend. Dieses Salz ist im Wasser sehr schwer auflöslich, aber durch Kochen wird es aufgelöst, und schieſst beim Erkalten in farbenlosen, federähnlichen, atlasglänzenden Krystallen an. Man erhält dieses Salz auch, wenn eine Auflösung des vorhergehenden in Wasser mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird. Es enthält etwas Wasser. In luftleerem Raume über Schwefelsäure von diesem Wasser befreit, zieht die Farbe des Salzes ins Rothe. Kleesaures Bleioxyd ist ein unauflösliches Pulver, welches von freier Kleesäure zum Theil aufgelöst wird, und welches man zur Krystallisation in kleine nadelförmige Krystalle bringen kann. Es enthält kein Wasser. In verschlossenen Gefäſsen destillirt, hinterläſst es Blei-Suboxyd, in offenen Gefäſsen aber, verbrennt es mit Hinterlassung eines schönen citro-

nengelben Oxyds. Weinsteinsaures Bleioxyd ist ein in Wasser unauflösliches, krystallinisches Pulver. Es enthält kein Wasser. Geglüht wird es zersetzt, giebt Kohlensäure, Wasser, Weinsteinöl, und in der Retorte bleibt Kohlenblei zurück. Citronensaures Bleioxyd gleicht dem weinsteinsauren. Es löst sich in kaustischem Ammoniak auf. Die Flüssigkeit giebt beim Abdampfen eine gelbliche, gummiähnliche Masse, woraus das Ammoniak in luftleerem Raume über Schwefelsäure nicht verfliegt. Korksaures, schleimsaures und honigsteinsaures Bleioxyd, sind alle weiſse unauflösliche Verbindungen. Schleimsaures Bleioxyd giebt, mit Ammoniak behandelt, ein basisches Salz, welches schleimig ist und von der Kohlensäure der Luft leicht zerlegt wird. Mit brenzlicher Schleimsäure giebt das Bleioxyd ein in Wasser auflösliches Salz, welches sich, nach Houtou-Labillardière, beim Abdampfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Form brauner, ölähnlicher Tropfen abscheidet, welche beim Erkalten zähe wie Theer, und völlig abgekühlt hart, undurchsichtig und beinahe weiſs werden. Apfelsaures Bleioxyd ist in kaltem Wasser beinahe unauflöslich, aber eine gewisse Menge löst sich in kochendem Wasser auf, woraus es beim Erkalten in glänzenden, weiſsen Schuppen anschieſst. Man erhält es am besten aus dem Safte der Vogelbeeren, welcher mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt wird, wonach der unaufgelöste Theil mit kaltem Wasser wohl gewaschen, und darauf mit Wasser gekocht wird; das Salz schieſst sodann, nachdem es erkaltet ist, an. Dieses Salz schmilzt so leicht, daſs es sich zusammenbackt, ehe das Wasser den Siedpunkt erreicht hat; wenn man es also umkrystallisiren will, so muſs es in feinem Pulver und in kleiner Menge auf einmal in kochendes Wasser hineingeworfen werden, bis die Auflösung gesättigt ist, sonst bleibt es am Boden zusammengebacken zurück. Es bläht sich beim Glühen sehr stark auf und scheint Wasser zu enthalten. Benzoësaures Bleioxyd ist im Wasser etwas auflöslich und schieſst in glänzenden, blätterigen, in der

Luft unveränderlichen Krystallen an, die in Alkohol aufgelöst werden. Erhitzt giebt es 3,84 pC. Wasser und schmilzt. Bei einer höheren Temperatur verfliegt auch eine Menge Säure, und in der Destillation wird es gänzlich zerstört. Der Sauerstoff des Wassers ist halb so groſs als im Bleioxyd. Wird das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak behandelt, so erhält man ein in Wasser unauflösliches, basisches Salz, worin die Säure 3 Mal so viel Base als im neutralen sättigt. Es ist ein weiſses Pulver, welches kein Wasser enthält. Bernsteinsaures Bleioxyd schlägt sich als ein weiſses Pulver nieder. Es enthält kein Wasser. In einem Ueberschuſs von Säure wird es aufgelöst, und es läſst sich daraus in langen, schmalen Blättern zum Anschieſsen bringen. Bernsteinsäure schlägt das salpetersaure oder salzsaure nicht, aber wohl das essigsaure Bleioxyd nieder. Man erhält ein basisches Salz durch Behandlung mit Ammoniak. Es ist ein weiſses unauflösliches Pulver, welches kein Wasser enthält, und worin die Säure mit drei Mal so viel Base als im neutralen gesättigt ist. Ameisensaures Bleioxyd löst sich in 36 Th. kaltem und in weit weniger kochendem Wasser auf. Es krystallisirt beim Erkalten in langen, glänzenden, prismatischen Krystallen. Dieses Salz muſs mehreremal umkrystallisirt werden, um eine recht weiſse Farbe annehmen zu können. Es enthält kein Krystallwasser und zerknistert mit Heftigkeit, wenn es erhitzt wird. Galläpfelsaures Bleioxyd ist ein weiſses oder hellgelbes, unauflösliches Pulver. Es giebt einen voluminösen Niederschlag, aber es wird schwer und körnig, wenn man die Flüssigkeit erwärmt. Um es farbenlos zu erhalten, muſs es in luftleerem Raume über Schwefelsäure getrocknet werden. In feuchtem Zustande nimmt es, so wie die übrigen galläpfelsauren Salze, in der Luft eine braune Farbe an. Mit kaustischem Ammoniak erhält man ein basisches, in Wasser auflösliches Salz daraus, worin die Säure drei Mal so viel Base als im neutralen aufnimmt. Das Cyan-Blei oder das blausaure Bleioxyd ist weiſs und unauflöslich. Geglüht wird es zersetzt und giebt

kohlensaures Ammoniak; es bleibt eine kohlige Masse in der Retorte zurück, die sich in der Luft entzündet, Ammoniakdämpfe ausstöſst und reducirtes Blei zurückläſst. Diese Selbstentzündlichkeit gelingt nicht immer, aber die Masse geräth sehr leicht in Feuer. Ihre Natur verdient näher untersucht zu werden. Mit eisenhaltigem blausauren Kali geben Bleisalze einen weiſsen Niederschlag, wie es beim Eisen weiter angeführt werden wird.

Doppelsalze.

Wenige von diesen sind bekannt. Das Blei giebt mit Ammoniak Doppelsalze, von welchen nur das mit Salzsäure gebildete untersucht ist. Die Krystalle desselben gleichen denen des einfachen Bleisalzes. In Wasser aufgelöst, wird es, nach Thenard, nicht von Schwefelsäure, aber wohl von kohlensauren Alkalien, niedergeschlagen. Weinsteinsaures Kali und weinsteinsaures Bleioxyd, geben ein unauflösliches Salz, welches, nach Thenards Versuchen, weder von der Schwefelsäure, noch von kohlensauren Alkalien zerlegt wird.

Salpetersäure und Phosphorsäure geben ein Doppelsalz mit Blei, welches man erhält, wenn phosphorsaures Bleioxyd in Salpetersäure aufgelöst und bis zum Krystallisiren abgedampft wird. Von reinem Wasser, welches das salpetersaure Bleioxyd in sich aufnimmt und das phosphorsaure unaufgelöst zurückläſst, wird es zersetzt. Die Phosphorsäure nimmt darin 2 Th. der Base, und die Salpetersäure 1 Th. derselben auf. Salzsäure und phosphorichte Säure geben auch ein ähnliches Doppelsalz, welches man bekommt, wenn Bleisalze mit der von Alkali gesättigten Doppelsäure niedergeschlagen werden. Das kochende Wasser zersetzt dasselbe und nimmt das salzsaure Bleioxyd auf. Im Mineralreiche kommen verschiedene Doppelsalze mit zwei Säuren vor. So hat man Verbindungen von schwefelsaurem und kohlensaurem Bleioxyd gefunden, die in mehreren Verhältnissen verbunden und in verschiedenen Krystallformen angeschossen waren. Von Salzsäure und Kohlensäure kommt eine Verbindung vor. Das Blei-

oxyd

oxyd ist darin unter den Säuren gleich vertheilt. Man erhält es auch durch Kunst, wenn kohlensaures Bleioxyd mit einer Auflösung von salzsaurem Bleioxyd digerirt wird; das salzsaure Salz wird ausgefällt und die Masse mit einer neuen Auflösung so lange digerirt, bis sie aus der Flüssigkeit kein Salz mehr aufnimmt. In der Wärme schmilzt es eben so leicht wie das salzsaure Bleioxyd und wird gelb. Bei einer höheren Temperatur kommt es ins Kochen und die Kohlensäure entweicht.

Man findet im Mineralreich auch ein basisches Doppelsalz von chromsaurem Bleioxyd mit chromsaurem Kupferoxyd. Das Mineral hat den Namen *Vauqueline* erhalten. Es ist grün von Farbe und öfters krystallinisch. Die Säure nimmt darin $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Base als in seinem neutralen Salze auf.

Die Anwendung des Blei's in metallischer Form zum Dachdecken, Wasserbehältern, Wasserleitungen u. s. w., ist allgemein bekannt. Essigsaures Bleioxyd wird von den Färbern zur Bereitung von essigsaurer Thonerde und von essigsaurem Eisenoxyd, welche allgemeine Beitzmittel ausmachen, angewandt. In der Arzeneikunst werden die Salze des Blei's sowohl äufserlich als innerlich angewandt. Als inneres Arzeneimittel eingenommen, wirken die Bleisalze als adstringirende Mittel. Man wendet gewöhnlich nur den Bleizucker an, und giebt ihn bei Blutflüssen und bei hectischen Zufällen. Nach einem längeren Gebrauch bringt derselbe im Körper einen scorbutischen Zustand hervor. In gröfserer Dosis eingenommen, verursacht er eine Art von Verstopfung, von Lähmung in den Gedärmen und das entsetzlichste Reifsen, welches unter dem Namen Bleikolik bekannt ist. Derselben Krankheit sind auch die Arbeiter in Bleiweifsfabriken ausgesetzt, und sie ist diesen um so gefährlicher, weil sie langsamer kommt, und deshalb gröfsere Schmerzen verursacht, die den Hülfsmitteln der Arzeneikunst hartnäckiger widerstehen. Oft werden dabei Arm und Beine lahm, und dem Unglücklichen kann nicht geholfen werden. Man rühmt gegen die Verstopfung Alaun, in so grofser Dosis,

dafs er laxirend wirkt, und gegen die Hauptkrankheit den Gebrauch von Quecksilber, bis sich ein gelinder Speichelflufs einstellt. Auswendig werden Bleimittel als stärkend und adstringirend angewandt. Die schwedische Pharmacopoe nimmt von Blei, aufser den Oxyden, folgende Präparate auf: Bleiessig, *Acetum Saturninum (solutio subacetatis plumbici)*, ein unreines, basisches essigsaures Bleisalz; Bleiwasser, *Aqua Saturnina (aqua subacetatis plumbici)*, ein mit Wasser und ein Wenig Weingeist verdünnter Bleiessig; Bleizucker, *Sal Saturni (acetas plumbicum)*, neutrales essigsaures Bleioxyd; kohlensaures Bleioxyd *(carbonas plumbicum)*, und mehrere Verbindungen des Bleioxyds mit Oelen, die wir Pflaster nennen. Hiezu kam vormals auch *Calx plumbi*, welches die graue Pulvermasse ist, die man erhält, wenn Blei in offener Luft geschmolzen wird, und die aus gelbem, mit metallischem Blei mechanisch gemischtem Bleioxyd besteht.

11. Cadmium.

Dieses Metall wurde im Anfange des Jahres 1818 entdeckt. Man hatte von der chemischen Fabrik zu Schönebeck im Jahr 1817 mehrere deutsche Officinen mit einem unreinen Zinkoxyd versehen, welches bei den Prozessen zur Reduction des Zinks in Schlesien gewonnen, und von mechanisch anhängenden Unreinigkeiten durch Schlämmen befreit war. Dieses Zinkoxyd wurde an mehreren Stellen von den Aerzten verworfen, und es fand sich, dafs es, nach Auflösung in einer Säure, mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab, woraus man auf die Gegenwart von Arsenik schlofs. Diese Beobachtungen wurden an mehreren Stellen gemacht, wodurch mehrere Personen an verschiedenen Orten zu derselben Zeit zur Untersuchung dieses Oxyds veranlafst wurden und dieses Metall entdeckten. Die erste gedruckte Nachricht davon wurde, im Aprilheft 1818 von Hufelands Journal für Aerzte, von Roloff gegeben. Kurz darauf

erklärte Hermann, Besitzer der Fabrik zu Schönebeck, dafs er in diesem Zinkoxyd ein neues Metall gefunden habe, worauf Stromeyer, dem wir hauptsächlich das, was wir von diesem Metall wissen, zu danken haben, bemerkte, dafs auch er, schon zu Ende des Jahres 1817, im unreinen Zinkoxyd und in mehreren Zinkerzen diesen metallischen Körper gefunden hatte, dem er den Namen Cadmium, von *Cadmia fossilis*, Galmey, dem gewöhnlichen Erz des Zinks, gegeben hatte.

Cadmium kommt in verschiedenen Zinkerzen, besonders in Schlesien, vor, von welchen es immer nur einen sehr geringen Bestandtheil ausmacht; aber seine Anwesenheit wird dadurch vor dem Löthrohr leicht entdeckt, dafs die Mineralien, welche Cadmium enthalten, bei der ersten Einwirkung der Reductionsflamme die Kohle rund herum mit einem röthlichgelben Ring von Cadmiumoxyd beschlagen. Man hat sich bisher meistens des unreinen schlesischen Zinkoxyds zur Bereitung des Cadmiums bedient, dessen Gehalt, nach Hermanns Analyse, zwischen $1\frac{1}{2}$ und 11 pC. beträgt. Um Cadmium zu erhalten, löst man den hiezu bestimmten Mineralstoff in Schwefelsäure auf, verdünnt die Auflösung, die einen Ueberschufs von Säure enthalten mufs, und leitet dadurch Schwefelwasserstoffgas, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist Schwefelcadmium. Man löst dies in concentrirter Salzsäure auf, dampft den Ueberschufs von Säure ab, wonach man das Salz in Wasser auflöst und mit kohlensaurem Ammoniak niederschlägt. Dieses mufs in Ueberschufs zugesetzt werden, um das Kupfer oder Zink aufzulösen, die von Schwefelwasserstoffgas hätten gefällt werden können. Das erhaltene kohlensaure Cadmiumoxyd wird geglüht, mit Kohle von Kienrufs gemengt, und damit in einer Retorte von Glas oder Porzellan bei gelindem Rothglühen erhitzt, wobei das Oxyd reducirt wird und das Metall überdestillirt.

Cadmium hat die Farbe des Zinns, ist glänzend und nimmt eine schöne Politur an. Es hat einen faserigen Bruch, krystallisirt leicht in regelmäfsigen Octaëdern und

nimmt an der erstarrten Oberfläche farnkrautähnliche Krystallzeichnungen an. Es ist weich, läſst sich leicht biegen, kann mit Leichtigkeit gefeilt und zerschnitten werden, und färbt wie Blei ab. Es ist härter als Zinn und hat mehr Zusammenhang, d. h. es trägt ein gröſseres Gewicht als dieses, ohne zu brechen. Es ist sehr geschmeidig, kann zu Drath gezogen und mit Leichtigkeit zu den dünnsten Blättern ausgehämmert werden, ohne an den Kanten zu reiſsen, aber durch lange fortgesetztes Hämmern erhält es doch kleine Risse. Sein eigenth. Gewicht ist bei + 16,5°, 8,604 in geschmolzenem, und 8,6944 in gehämmertem Zustande.

Es ist sehr leichtflüssig und flieſst viel früher als es glüht. Bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Quecksilbers wenig zu übersteigen scheint, geräth es ins Kochen und destillirt in Tropfen über. Die Dämpfe des Metalls haben keinen eigenthümlichen Geruch.

In der Luft bleibt es wie Zinn unverändert und erhält erst nach längerer Zeit einen graulichen, halb metallischen Ueberzug. Wird es in der freien Luft erhitzt, so entzündet es sich leicht und brennt mit einem braungelben Rauch, während es auf umliegenden Körpern einen gelben Beschlag absetzt. Dieser Rauch hat keinen eigenthümlichen Geruch.

Es gehört zu den Metallen, die mit Entwickelung von Wasserstoffgas in Säuren aufgelöst werden; jedoch nur von stärkeren Säuren und mit Beihülfe der Wärme. Von Salpetersäure wird es mit Leichtigkeit und ohne Zutritt von Wärme aufgelöst. Die Auflösungen sind farbenlos.

Man kennt vom Cadmium nicht mehr als ein Oxyd. Dieses wird durch Verbrennen von Cadmium und dann erhalten, wenn eine Auflösung davon mit einem kohlensauren Alkali niedergeschlagen, und der erhaltene Niederschlag gewaschen und geglüht wird. Das Oxyd hat eine dunkele, röthlichgelbe Farbe, aber man erhält es auch, nach den verschiedenen Aggregationszuständen, von einer hellbraunen, dunkelbraunen oder sogar schwarzen Farbe.

Dasselbe schmilzt weder, noch verfliegt es, selbst in sehr hoher Hitze; aber wenn es mit Kohlenpulver gemengt wird, so scheint es auch von einer mäſsigen Hitze verflüchtigt zu werden, weil es so leicht reducirt wird, und da das flüchtige Metall sich entzündet und in offenem Feuer wieder Oxyd bildet. Herapath hat das Cadmiumoxyd in purpurfarbigen, undurchsichtigen, strahlig gruppirten Nadeln krystallisirt erhalten, indem er Cadmium in einem langhalsigen Glaskolben einem fortdauernden, gelinden Kochen aussetzte. Das Oxyd wird in Wasser nicht aufgelöst, aber es verbindet sich mit Wasser zum Hydrat, wenn seine Auflösung in einer Säure mit kaustischem Alkali behandelt wird. Das Hydrat ist weiſs, verliert sein Wasser, wenn es erhitzt wird, und nimmt Kohlensäure auf, wenn man es in offenen Gefäſsen verwahrt. Von feuerbeständigen kaustischen Alkalien wird es nicht aufgelöst, aber wohl vom kaustischen Ammoniak. Das wasserfreie Oxyd, mit kaustischem Ammoniak übergossen, färbt sich erst weiſs und wird dann aufgelöst. Dampft man das Ammoniak ab, so setzt sich das Oxyd als ein schleimiges Hydrat ab. Von kohlensaurem Ammoniak wird es nicht aufgelöst, wodurch es von anhängendem Zinkoxyd, welches sich darin auflöst, am leichtesten gereinigt wird. Das Cadmiumoxyd besteht aus 87,45 Th. Metall und 12,55 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Cadmium nehmen 14,352 Th. Sauerstoff auf.

Mit Schwefel verbindet sich Cadmium sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege. Von Schwefelwasserstoffgas wird es mit einer schönen gelben oder feuerrothen Farbe niedergeschlagen. Der Niederschlag gleicht etwas dem Auripigment, von welchem es sich jedoch durch die Pulverform und durch die Leichtigkeit, womit er in der Flüssigkeit niedersinkt, unterscheidet. Auf dem trockenen Wege bekommt man diese Verbindung weniger leicht durch Zusammenschmelzen von metallischem Cadmium mit Schwefel, als wenn Cadmiumoxyd mit Schwefel gemengt und erhitzt wird. Schwefelcadmium ist feuerbeständig. Erst bei anfangendem Weiſs-

glühen fängt es an zu schmelzen, und krystallisirt während der Abkühlung in glimmerähnlichen, halbdurchsichtigen Blättern, von einer schönen citronengelben Farbe. So lange es noch heifs ist, hat es ein dunkel carmoisinrothes Ansehen, welches aber in der Abkühlung ins Gelbe übergeht. Es wird, auch in der Kälte, von concentrirter Salzsäure aufgelöst und entwickelt Schwefelwasserstoffgas, ohne dafs sich Schwefel absetzt; aber von verdünnter Salzsäure wird es auch mit Hülfe der Wärme schwer aufgelöst. Zu feinem Pulver gerieben, giebt es eine ausgezeichnet schöne, feuerrothe Farbe, die als Malerfarbe, sowohl in Oel als in Wasser, von vielem Werthe werden kann. Mit blauen Farben giebt es recht schöne Nüancen von Grün. Schwefelcadmium besteht aus 78,02 Th. Metall und 21,98 Th. Schwefel, oder 100 Th. Metall nehmen 28,172 Th. Schwefel auf. Es ist also mit dem Oxyd proportional. Mit Phosphor verbindet sich Cadmium leicht. Phosphorcadmium ist grau, hat einen schwachen metallischen Glanz und ist sehr strengflüssig. In offenem Feuer erhitzt, brennt es mit lebhafter Phosphorflamme, und verwandelt sich in phosphorsaures Cadmiumoxyd. In Salzsäure wird es mit Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas aufgelöst.

Mit anderen Metallen verbindet sich Cadmium leicht und giebt spröde Legirungen, aus welchen Cadmium bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt wird. Wenige von diesen sind untersucht worden. Cadmium giebt mit Platin eine schwerflüssige, silberweifse und spröde Verbindung. 100 Th. Platina behalten bei dem Glühen 117,3 Th. Cadmium; in dieser Verbindung nehmen also die beiden Metalle gleich viel Sauerstoff auf, um in Oxyde verwandelt zu werden. Mit Kupfer giebt Cadmium eine weifse, etwas ins gelbe fallende, sehr spröde Verbindung. Schon ein Paar Procent Cadmium machen das Kupfer spröde. 100 Th. Kupfer behalten bei dem Glühen 82,2 Th. Cadmium. Dieses kommt dem Verhältnifs nahe, dafs die Metalle eine gleiche Menge Sauerstoff aufnehmen, wenn das Kupfer in Oxydul und das Cadmium in Oxyd verän-

dert wird. Erhitzt man die Legirung bis zur Schmelzhitze des Kupfers, so destillirt das Cadmium gänzlich ab. Mit Quecksilber giebt es mit Leichtigkeit ein Amalgama von einer schönen, silberweifsen Farbe, welches in Octaëdern krystallisirt. Die Krystalle sinken im Quecksilber und haben also ein gröfseres eigenth. Gewicht als dieses. Schon bei + 75° werden sie flüssig. Das mit Cadmium gesättigte Amalgama besteht aus 21,74 Th. Cadmium und 78,26 Th. Quecksilber; beide Metalle nehmen also darin gleiche Quantitäten Sauerstoff auf, wenn das Quecksilber in Oxydul und das Cadmium in Oxyd verändert wird.

Cadmiumsalze.

Diese sind gewöhnlich weifs und farbenlos. Die meisten lösen sich in Wasser auf; die Auflösung ist farbenlos und hat einen widerlichen, metallischen Geschmack. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien und von Blutlauge werden sie mit weifser Farbe, von Schwefelwasserstoff und Hydrothionalkali mit feuerrother Farbe niedergeschlagen; aber von Galläpfeltinktur werden sie nicht gefällt. Metallisches Zink schlägt das Cadmium in dendritisch zusammengefügten Blättern daraus nieder. Von Eisen wird es indessen nicht gefällt.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd schiefst in grofsen, durchsichtigen, rechtwinkligen Prismen an, die dem Zinkvitriol sehr ähnlich sind. In Wasser wird es leicht aufgelöst und efflorescirt stark in der Luft. Es verliert in der Wärme sein Krystallwasser, ohne darin zu schmelzen. Man kann es gelinde glühen, ohne dafs es zersetzt wird; aber in stärkerer Hitze verliert es einen Theil seiner Säure und bildet ein basisches Salz, welches sich in Wasser nur langsam auflöst und in Schuppen daraus anschiefst. Das neutrale Salz enthält $25\frac{1}{2}$ pC. Wasser, dessen Gehalt an Sauerstoff 4 Mal so grofs als der der Base ist. Salpetersaures Cadmiumoxyd schiefst in strahlig zusammengefügten Nadeln an und zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Die Krystalle enthalten 22 pC. Wasser, welches auch 4 Mal so viel Sauerstoff als die Base ent-

hält. Salzsaures Cadmiumoxyd schiefst in kleinen, durchsichtigen, vierseitigen, rechtwinkligen Prismen an, wird leicht in Wasser aufgelöst und verwittert in warmer und trockner Luft. Das verwitterte Salz schmilzt, ehe es noch glüht, und gesteht bei der Abkühlung zur durchsichtigen, blätterich krystallinischen Masse von einem etwas metallischen Perlenmutterglanz. An der Luft nimmt es sein Wasser zurück und zerfällt zum weifsen Pulver. In strengerer Hitze sublimirt sich dieses Salz in glänzenden, durchsichtigen Schuppen, welche ebenfalls zerfallen, wenn sie der Luft ausgesetzt werden. Jodsaures Cadmiumoxyd wird erhalten, wenn man Cadmium mit Jod-Superoxyd behandelt, sowohl auf dem trocknen als auf dem nassen Wege. Das Salz löst sich leicht sowohl in Wasser als in Alkohol auf. Es bildet grofse, farbenlose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln, die an der Luft nicht verändert werden und einen starken Perlenmutterglanz haben. Sie schmelzen leicht, aber sie nehmen während des Abdampfens ihre vorige Krystallform an. Bei einer höheren Temperatur wird das Salz in Jod-Superoxyd und metallisches Cadmium zersetzt. Phosphorsaures Cadmiumoxyd ist ein weifses, unauflösliches Pulver; es schmilzt bei anfangendem Glühen zum durchsichtigen, glasigen Körper. Boraxsaures Cadmiumoxyd ist ein in Wasser schwerauflösliches, weifses Pulver. Kohlensaures Cadmiumoxyd ist ein weifses, unauflösliches Pulver, enthält kein Wasser, und giebt seine Kohlensäure in der Glühhitze leicht ab. Der Sauerstoff der Kohlensäure ist darin zwei Mal so grofs als der der Basis. Essigsaures Cadmiumoxyd schiefst in feinen, mehrentheils sternförmig zusammengefügten Nadeln an, die sich an der Luft nicht verändern und in Wasser leicht aufgelöst werden. Weinsteinsaures Cadmiumoxyd ist in Wasser schwerauflöslich und schiefst in kleinen Nadeln an, die sich wie Wolle anfühlen lassen. Kleesaures Cadmiumoxyd ist ein weifses, unauflösliches Pulver. Citronensaures Cadmiumoxyd ist höchst unbedeutend in Wasser auflöslich und bildet ein weifses krystallinisches Pulver.

Cadmium ist erst vor kurzem entdeckt worden, so daſs man davon noch keine bedeutende Anwendung hat machen können. Wenn es in einiger Menge erhalten wird, kann es durch seine Geschmeidigkeit im gemeinen Leben brauchbar werden. Man vermuthet, daſs Schwefelcadmium als Malerfarbe die erste technische Anwendung dieses Metalls sein wird. In der Arzeneikunst hat man sich des schwefelsauren Cadmiumoxyds als Augenwasser zu bedienen angefangen, wo es jedoch noch nicht entschieden ist, ob es den Zinksalzen vorzuziehen sei, welche auch wohl bisher oft, wenn Cadmiumauflösungen verschrieben wurden, in ihrer Stelle gegeben wurden.

12. Zink. (*Zincum.*)

Zink ist schon in früherer Zeit bekannt gewesen, besonders sein Erz, der Galmey, aus welchem man seit geraumer Zeit mit Kupfer Messing bereitet hat. Die Griechen nannten dieses Erz *Cadmia*, zum Andenken des Cadmus, welcher ihnen den Gebrauch desselben zuerst lehrte. Der Name Zink wurde im Anfange des 16ten Jahrhunderts von Paracelsus eingeführt. Dasselbe scheint zuerst als ein eigenes Metall bekannt geworden zu sein, als es aus China hergeführt wurde, weil seine Darstellung aus europäischen Erzen erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts erfunden ward. Dieses Metall ist im Handel Spiauter genannt worden. Schon 1742 wurden in Schweden von v. Svab Versuche gemacht, aus gerösteter Blende durch Destillation mit Kohlenpulver Zink zu erhalten; aber die Ausbeute von metallischem Zink lohnte nicht die Kosten bei dieser Unternehmung. Das Zink ist noch nicht in gediegenem Zustande gefunden worden; es kommt theils mit Schwefel verbunden, unter dem Namen Blende, theils mit Kieselerde oder mit Kohlensäure, unter dem Namen Galmey, und theils als schwefelsaures Zinkoxyd vor.

Um das Zink in metallischer Form zu erhalten, muſs man sich ganz anderer Reductionsapparate, als der bisher

erwähnten, bedienen, weil es bei starker Glühhitze flüchtig ist. Man legt gerösteten Galmey, mit Kohlenpulver gemengt, in groſse conische Tiegel, die im Boden eine eiserne Röhre haben, welche durch eine im Roste des Ofens angebrachte Oeffnung geht, und sich über einen Recipienten öffnet, worin man Wasser hineingegossen hat. Die obere Oeffnung des Tiegels wird mit Thon verschlossen, und man giebt eine zur Reduction des Zinks hinreichende Hitze, wobei die Dämpfe dieses Metalls durch die Röhre heruntergetrieben, condensirt und abgekühlt werden. Man hütet sich, daſs die Hitze nicht so stark wird, daſs das Erz schmilzt, weil dann auch dieses durch die Röhre herunterflieſsen würde. Das Metall wird umgeschmolzen und in Formen gegossen. Das auf diese Art gewonnene Zink ist jedoch nicht rein, es enthält öfters Eisen, Blei, Arsenik, Kupfer und Kohle, und muſs, um davon befreit werden zu können, noch einmal umdestillirt werden. Dieses geschieht in einem Tiegel, in dessen Boden man eine Röhre von Tiegelmasse feuerfest eingekittet hat, welche etwas über die halbe Höhe im Tiegel hinaufsteigt und die durch den Rost hinuntergeht, wo sie über einem mit Wasser gefüllten Gefäſse offen steht. Das Zink wird in den Tiegel so eingelegt, daſs es nach dem Schmelzen bis zur halben Röhre hinauf reicht, und der Tiegel wird oben luftdicht verkittet. Man erhitzt den Tiegel bis er eine mäſsige Rothglühhitze erlangt, wobei das Metall ins Kochen geräth, und die Dämpfe desselben, nach unten hin, durch die Röhre getrieben werden, die durch diese Anstalt immer so heiſs erhalten wird, daſs kein Zinkmetall darin erstarren und sie verstopfen kann, welches in einer, auf gewöhnliche Art geformten Retorte geschehen würde. Es geschieht bisweilen, daſs man das Zink noch einmal umdestilliren muſs, um es völlig rein zu erhalten. Wenn die Destillation in einer Retorte geschieht, muſs man stets mit einem kleinen, gekrümmten Eisen das erstarrte Zink abkratzen, weil sonst der Hals leicht verstopft wird.

Das Zinkmetall hat eine glänzende weiſse Farbe. Es

schieſst unter langsamer Abkühlung in Gruppen von 4seitigen oder flachen 6seitigen Prismen an. Es läſst sich kaum biegen, sondern zerspringt mit einem krystallisirten Bruche. Reines Zink läſst sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft zu dünnen Blechen ausschmieden, ohne in den Kanten zu bersten, wobei es bis $\frac{1}{20}$ an Dichtigkeit zunimmt. Das im Handel gewöhnlich vorkommende Zink ist nicht so geschmeidig und bricht leicht bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft; aber bei der Hitze von kochendem Wasser, und einige Grade darüber, läſst es sich schmieden, zu dünnen Scheiben walzen, kann auch zu sehr feinem Drathe gezogen werden u. s. w., und man hat durch diese Dehnbarkeit in der erhöhten Temperatur das Zink zu recht wichtigen ökonomischen Bedürfnissen anwenden können. Bei $+ 205°$ wird es wieder spröde, und es kann in einem bis zu diesem Grade erhitzten eisernen Mörser zu Pulver gestoſsen werden. Bei $+ 360°$ schmilzt es, und in der Rothglühhitze geräth es ins Kochen und destillirt in verschlossenen Gefäſsen über, aber in der Luft entzündet es sich und brennt mit einer blendendweiſsen Flamme und einem dicken, weiſsen Rauch. Das eigenthümliche Gewicht des geschmolzenen Zinks ist 6,862, und das des geschmiedeten soll bis auf 7,215 steigen. Das Zink hat eine eigene Weichheit, indem es in den Feilen und an der Schneide der Meiſsel, womit es gearbeitet wird, sitzen bleibt, welches bei dem weit weicheren Blei nicht statt findet. Kupfer hat auch diese Eigenschaft, aber in weit geringerem Grade; und Messing, welches aus Zink und Kupfer besteht, hat sie nicht. Die Ursache der gröſseren Sprödigkeit des gewöhnlichen Zinks gegen das destillirte scheint darin zu liegen, daſs sich die fremden Gemengtheile zwischen den Krystallen des reinen Zinks befinden und ihren Zusammenhang vermindern; denn wenn man z. B. salzsaures Silberoxyd mit Zink und Wasser zerlegt, so wird nur das reine Zink aufgelöst, und in diesem Verhältniſs fallen kleine schwarze Krystalle ab, die Legirungen von Zink mit fremden Metallen sind. Das Zink hat bei einer höheren Temperatur

eine starke Verwandtschaft zum Sauerstoff, welche diejenigen der meisten andern Metalle, die auch durch dasselbe reducirt werden, überwiegt. In der gewöhnlichen Temperatur der Luft zersetzt es nicht das Wasser, wenn die Luft ausgeschlossen ist; aber wenn Zinkfeilspähne mit Wasser durchfeuchtet und sich selbst überlassen werden, so nimmt die Masse nach einiger Zeit eine dunkele Farbe an, schwillt auf, entwickelt Wasserstoffgas mit sichtbarem Aufbrausen und wird endlich in ein hellgraues Oxyd verändert. Das Zink zersetzt in der Glühhitze Wasserdämpfe, wird mit Entwickelung von Wasserstoffgas fast in allen Säuren aufgelöst, und schlägt fast alle geschmeidigen Metalle, Eisen und Nickel ausgenommen, aus ihren Auflösungen metallisch nieder. Von den ungeschmeidigen Metallen wird Antimon, Tellur, Arsenik und Wismuth durch Zink reducirt und niedergeschlagen. Mehrere von den Metallen, die vom Zink nicht reducirt werden, werden im oxydirten Zustande gefällt, während das Zink auf Kosten des Wassers und der Luft oxydirt wird, und das Zinkoxyd, als die stärkere Base, das vorher aufgelöste Oxyd niederschlägt.

Das Zink hat drei bekannte Oxydationsstufen. *a)* Das Suboxyd wird an der Oberfläche des metallischen Zinks gebildet, welches lange der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird, oder wenn Zink in einer höheren Temperatur lange gehalten wird, die jedoch diejenige, wobei das Metall schmilzt, nicht übersteigen darf, oder auch wenn Zink von Wasser lange bedeckt liegt. Dasselbe ist schwarzgrau, so lange es naſs ist, aber bei dem Trocknen wird es hellgrau. Es bildet gewöhnlich eine dünne Rinde, die nicht stärker, nicht weiter von der Luft verändert wird, hart ist und stärker, als das Metall selbst, sowohl der mechanischen als chemischen Einwirkung anderer Körper widersteht. Ein auf der Oberfläche hinreichend suboxydirtes Stück Zink löst sich äuſserst langsam in Säuren und erst in der Siedhitze auf. Es ist dieses Zink-Suboxyd dasselbe, welches bei dem Gebrauch der elektrischen Säule so viele Schwierigkeiten bei dem Scheu-

ern der angewandten Platten verursacht. Man erhält es auch, nach Dulong, wenn kleesaures Zink in Destillationsgefäſsen erhitzt wird, wobei sich ein Gemenge von kohlensaurem Gas und Kohlenoxydgas entwickelt, und das Suboxyd in der Retorte zurückbleibt. Man hat behauptet, daſs dieses Oxyd nicht existirt, und dieses dadurch beweisen wollen, daſs es sich in den meisten Fällen, bei der Einwirkung der Säuren, in Zinkoxyd, welches sich sogleich auflöst und in metallisches Zink, welches mit Entwickelung von Wasserstoffgas aufgenommen wird, theilt. Aber dieses Verhalten, sich durch Einwirkung der Säuren in Oxyd und Metall zu scheiden, ist eine Eigenthümlichkeit der Suboxyde.

b) Das Oxyd erhält man theils durch die Auflösung des Zinks in mit Wasser gemischten Säuren, wobei das Wasser zersetzt und Wasserstoffgas entwickelt wird, und worauf das Zinkoxyd mit Alkali gefällt werden kann, theils durch Verbrennen des Zinks in offenen Gefäſsen. Diese letzte Operation wird am leichtesten auf die Art verrichtet, daſs man einen gröſseren Tiegel etwas geneigt stellt, und ihn bis zum Weiſsglühen erhitzt; man wirft darauf nach und nach kleinere Stücke Zink hinein, die sich entzünden und zu Zinkoxyd verbrennen. Ein Theil des Zinkoxyds geht in Dampfgestalt fort, aber eine bedeutende Menge bleibt als eine weiſsgelbe Wolle zurück, die man dann und wann vom Metall absondert, um dem Sauerstoff freieren Zugang zu verschaffen. Wenn eine bestimmte Menge Oxyd sich gesammelt hat, wird es mit einer eisernen Kelle vom Metall abgenommen, bevor neues Zink eingelegt wird. Trägt man es sogleich an einen dunklen Ort, so leuchtet es eine halbe Stunde, oder etwas länger, mit einem bläulichen Schein. Das erhaltene Zinkoxd enthält bisweilen mehrere Theile des Metalls unverändert, von welchen es durch Schlämmen in Wasser befreit werden muſs. Reines Zinkoxyd ist weiſs und wird bei dem Erhitzen gelb, verliert aber während des Abkühlens diese Farbe wieder. Enthielt das Zink Eisen, so behält das Zinkoxyd seine gelb-

liche Farbe. Dieses Oxyd wurde, seines wolleähnlichen Ansehens wegen, früher *Lana philosophica* genannt; es erhielt auch den Namen *Nihilum album*. In den Officinen kommen noch andere weniger reine Zinkoxyde vor, welche, durch die Verbrennung des Zinks, in den Messingfabriken gebildet werden, und die sich an den Seiten des Ofens setzen, wo sie zu harten Stücken zusammensintern. Die weifseren Stücke werden *Pompholix* und die graueren *Tutia* genannt. Man kann das Zinkoxyd, durch Fällen mit Alkali, aus solchem schwefelsauren Zinkoxyd, welches im Handel vorkömmt, nicht bereiten; denn der erhaltene Niederschlag ist ein kohlensaures Salz, welches gewöhnlich so viel Eisen enthält, dafs es eine dunkelgrüne Farbe annimmt, wenn es in verschlossenen Gefäfsen geglüht wird. Das Zinkoxyd wird in kaustischen Alkalien aufgelöst; die Auflösung giebt nach dem Abdampfen eine weifse, glänzende Salzmasse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht; das Oxyd wird übrigens sowohl von kaustischem als von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, und während des Abdampfens aus dieser Auflösung niedergeschlagen. Metallisches Zink wird nur langsam und mit geringer Gasentwickelung aufgelöst, wenn es mit kaustischen Alkalien, besonders mit kaustischem Ammoniak, digerirt wird. Eine gesättigte Auflösung von Zinkoxyd in concentrirtem kaustischen Ammoniak wird durch Zugiefsen von Wasser zum Theil niedergeschlagen. Von den wässerigen Auflösungen der alkalischen Erden, welche das Zinkoxyd mit dem Ammoniak theilen, wird es ebenfalls gefällt. Zinkoxyd hat zur Thonerde eine grofse Verwandtschaft, so dafs, wenn eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak und eine gesättigte Auflösung von Thonerde in kaustischem Kali gemischt werden, sich eine Verbindung der Erde mit dem Zinkoxyd niederschlägt, die aber durch einen Ueberschufs von einem oder dem anderen Alkali wieder aufgelöst wird. Im Mineralreich kommt eine Verbindung dieser beiden Erden in regelmäfsigen Octaëdern krystallisirt vor. Sie hat nach G a h n, der sie entdeckte, den Namen G a h n i t erhalten. Von einer höhe-

ren Temperatur wird sie nicht verändert, und ist härter als der gröſsere Theil anderer Mineralien. Die Thonerde enthält darin 6 Mal so viel Sauerstoff als das Zinkoxyd. Wird eine Auflösung von salzsaurem Zinkoxyd mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so erhält man ein weiſses, voluminöses Präcipitat, welches Zinkoxydhydrat ist, und welches bei der Destillation sein Wasser abgiebt. 100 Th. Zink nehmen im Oxyd 24,4 Th. Sauerstoff auf, und dieses besteht also auf 100 Th. aus 19,87 Th. Sauerstoff und 80,13 Th. Metall.

c) Das Superoxyd wird, nach Thenard, der es entdeckt hat, dann erhalten, wenn das Hydrat des Zinkoxyds, welches, wenn der Versuch gelingen soll, nothwendig in einem gelatinösen Zustande sich befinden muſs, mit einer Auflösung von Wasserstoff-Superoxyd in Wasser, die 7 bis 8 Mal ihres Volumens Sauerstoff enthält, übergossen und umgeschüttelt wird. Die Auflösung muſs im Ueberschusse zugesetzt sein. Uebrigens sind hier dieselben Vorsichtsmaſsregeln zu beobachten, welche ich beim Superoxyd des Kupfers angeführt habe. Das Zink-Superoxyd ist weiſs, aber neigt sich bei dem geringsten Eisengehalt ins Gelbe, ist in Wasser unauflöslich, ohne Geschmack oder Geruch, zersetzt sich von selbst, wenn es in nassem Zustande aufbewahrt, oder wenn es erwärmt wird. Die Säuren zersetzen es, lösen das Zink auf und bilden wieder Wasserstoff-Superoxyd. Seine quantitative Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt.

Man hat lange darüber gestritten, ob Schwefelzink existirt oder nicht, und mehrere Chemiker haben es gänzlich geläugnet. Die Ursache davon scheint theils darin zu liegen, daſs die Verbindung auf dem trockenen Wege erst bei einer so hohen Temperatur geschieht, daſs man den Schwefel vom Zink abdestilliren kann, ohne daſs sie einander angreifen, und theils darin, daſs die gewöhnlichen Karaktere der Schwefelmetalle dem Schwefelzink gänzlich fehlen. Es hat sich jedoch bei späteren Versuchen gezeigt, daſs sich beide Theile verbinden können, aber daſs eine so heftige Entwickelung von Wärme dabei

entsteht, dafs die Masse explodirt. Ich habe ein Gemenge von Zinkspähnen und Zinnober, in einer gläsernen Retorte einer heftigen Hitze schnell ausgesetzt, wie einen brennbaren Körper mit Salpeter verpuffen sehen, wobei das Quecksilber wieder hergestellt wurde und überdestillirte. Bei einer niedrigern Temperatur wird der gröfsere Theil des Zinnobers unverändert sublimirt. Das Schwefelzink ist ein strohgelbes, leichtes, voluminöses Pulver, welches sich in concentrirter Salzsäure äufserst langsam auflöst und Schwefelwasserstoffgas dabei entwickelt. Diese Verbindung kommt auch, unter dem Namen Blende, als ein Mineral vor, und ist, nach den darin enthaltenen verschiedenen fremden Stoffen, schwefelgelb, braun oder schwarz. In verschlossenen Gefäfsen schmilzt es bei einer sehr hohen Temperatur. Man findet die Blende gewöhnlich krystallisirt. Man erhält Schwefelzink auch durch Destillation von dem mit Schwefel gemengten Zinkoxyd. Die Schwierigkeit, das Zink mit Schwefel zu verbinden, veranlafste zu einer vormals angewandten und vielleicht nicht ganz unvortheilhaften Methode, Zink ohne Destillation im Grofsen zu reinigen. Dieses wurde so gemacht, dafs man in einem Tiegel das Zink schmolz, und mit einem hölzernen Spaten ein Gemenge von Schwefel mit Fett darin einmengte, wodurch man Blei, Arsenik und Kupfer mit Schwefel verbinden wollte, ohne das Zink dabei anzugreifen. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelzink, wenn eine gesättigte Auflösung von Zink in einer Säure einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wobei sich ein Theil des Zinks niederschlägt, bis seine Auflösung in einem gewissen Grade sauer geworden ist. Der Zinkgehalt wird nur dann völlig niedergeschlagen, wenn die Auflösung mit Hydrothionalkali gemischt wird. Man bekommt einen weifsen Niederschlag, welcher in einem Ueberschufs von Hydrothionalkali und in kaustischem Kali unauflöslich ist, und welcher in concentrirter Salzsäure mit Schwierigkeit aufgelöst wird. In luftfreien Gefäfsen erhitzt, backt derselbe zusammen, giebt ein Wenig Wasser und wird blafsgelb. Es ist schwer zu entscheiden, ob dieses Wasser

che-

chemisch gebunden oder nur hygroscopisch darin enthalten war. Schwefelzink besteht aus 66,72 Th. Zink und 33,28 Th. Schwefel, oder 100 Th. Metall nehmen 49,9 Th. Schwefel auf.

Phosphorzink wird auf gewöhnliche Art erhalten. Es gleicht dem Blei an Farbe und Glanz, ist etwas dehnbar und riecht nach Phosphor, wenn es gefeilt wird. Man hielt eine sublimirte, silberweiſse, im Bruch glasige, metallisch glänzende Masse für gephosphortes Zinkoxyd, die erhalten wird, wenn ein Gemenge von 6 Th. Zinkoxyd, 6 Th. Phosphorsäure und 1 Th. Kohlenpulver in einer Retorte einer heftigen Hitze ausgesetzt wird. Da man es auch erhält, wenn 2 Th. Zink und 1 Th. Phosphor in einer beschlagenen gläsernen Retorte zusammen destillirt werden, so ist es wahrscheinlich, daſs dieses Sublimat mit Phosphor völlig gesättigtes metallisches Zink ist. Bei dem zuletzt angeführten Verfahren erhält man zugleich ein rothes Sublimat, welches nicht näher untersucht worden ist.

Zu welchem Grade das Zink mit Kohle verbunden werden kann, ist unbekannt, aber das im Handel vorkommende Zink ist beinahe immer damit verunreinigt. Kohlenstoffzink mit mehr Kohle wird erhalten, wenn Cyanzink in Destillationsgefäſsen erhitzt wird. Es ist ein schwarzes Pulver, welches, auf glühende Kohlen geworfen, sich entzündet, mit Flamme brennt und Zinkoxyd zurückläſst. Man behauptet, daſs Zink in Wasserstoffgas würde aufgelöst werden können; aber es ist wahrscheinlich, daſs dasjenige, was man für Zink angesehen hat, Arsenik gewesen ist, womit selbst das destillirte Zink verunreinigt sein kann.

Das Zink läſst sich mit Kalium und Natrium leicht zusammenschmelzen; die Verbindung gleicht, dem Ansehen und dem Verhalten nach, den Verbindungen dieser Metalle mit Antimon und mit Wismuth. Selen verbindet sich mit Zink eben so schwer wie Schwefel. Werden Selenium und Zink in Destillationsgefäſsen zusammen erhitzt, so breitet das Selen über die Oberfläche

des Zinks sich aus, welches davon gleichsam amalgamirt wird; aber unter fortgesetzter Hitze destillirt das Selen ab, und läſst das Zink, mit einem citronengelben Ueberzuge bedeckt, zurück. Dieser Ueberzug ist Selenzink. Wird glühendes Zink von Selen in Dampfgestalt berührt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die inwendige Seite des Gefäſses überzieht sich mit einem citronengelben Pulver. Wird pulverförmiges Selenzink kalt mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so löst sich das Zink auf, und das Selen bleibt, in Form eines rothen Pulvers, zurück, welches von erwärmter Säure ebenfalls aufgelöst wird. Dieselben Umstände, welche der leichten Verbindung des Zinks mit Schwefel im Wege stehen, erschweren auch die Verbindung desselben mit Arsenik. Diese ist grau und spröde. Mit Antimon giebt es eine ähnliche Verbindung. Von den Verbindungen des Zinks mit den edlen Metallen habe ich bei diesen schon gesprochen. Mit Quecksilber verbindet es sich leicht zu einem Amalgam. 1 Th. Zink mit 2 Th. Quecksilber krystallisirt, wenn es langsam abgekühlt wird. Ein Amalgam von 1 Th. Zink, 1 Th. Zinn und 2 bis 3 Th. Quecksilber, wird zum Bestreichen des Reibezeugs an Elektrisirmaschinen angewandt. Kupfer und Zink geben das Messing. Man bereitet diese Metallmischung jedoch nicht durch das unmittelbare Zusammenschmelzen beider Metalle, sondern Kupfer wird unter einem Gemenge von Kohlen und Galmey erhitzt, wobei das Zink reducirt, in Gas verändert, und von dem Kupfer absorbirt wird. Jetzt macht man indessen das meiste Messing auf die Art, daſs Zink und Kupfer unmittelbar zusammengeschmolzen werden, wobei jedoch mit Vorsicht verfahren werden muſs, weil die Metalle sich im Augenblick ihrer Verbindung erhitzen, und mit einer Explosion umhergeschleudert würden, wenn beide Metalle die Schmelzhitze des Kupfers erreichten. Instrumentenmacher behaupten, daſs das auf letztere Art bereitete Messing weniger dicht und für genauere Arbeit weniger passend sei. 2 bis 3 Th. Kupfer gegen 1 Th. Zink geben gewöhnliches Messing von einer hellgelben

Farbe. In gewöhnlicher Temperatur kömmt es dem Kupfer an Geschmeidigkeit nahe; aber in der Glühhitze ist es spröde, und es schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur als das Kupfer. Das eigenthümliche Gewicht der Metallmischung ist ungefähr $\frac{1}{10}$ gröſser, als es nach der Berechnung ausfallen sollte. Wird die Oberfläche von Messing mit kaustischem Ammoniak gewaschen, so wird sie weiſs, weil das Kupfer vom Alkali eher oxydirt und aufgelöst wird als das Zink, welches zurückbleibt; und wäscht man sie mit verdünnter Salzsäure, so löst sich in umgekehrter Ordnung das Zink vor dem Kupfer auf und das Messing wird roth. Gleiche Theile Zink und Kupfer, oder 1 Th. des ersteren und 4 Th. des letzteren, geben eine tiefere gelbe Metallmischung, die dem Gold ähnelt, und deswegen Similor genannt wird. Dieselbe ist geschmeidig, sogar in der Glühhitze, und wird es noch mehr durch Zusatz von ein Wenig Guſsstahl. Mehrere andere Mischungen von Zink und Kupfer kommen unter den Namen Tomback, Pinschbeck u. s. w. vor. Bei dieser Gelegenheit verdient eine in England gebräuchliche Methode, die Oberfläche des Kupfers in Messing zu verändern, und auf diese Weise eine Art von unächter Vergoldung hervorzubringen, bemerkt zu werden. Dieses geschieht auf die Art, daſs 1 Th. Zink und 12 Th. Quecksilber mit Salzsäure, rohem Weinstein und Wasser gekocht werden. In diese Flüssigkeit wird das Kupfer, dessen Oberfläche vorher mit Salpetersäure ist gereinigt worden, eingetaucht. Es läſst sich nicht so leicht erklären, durch welche Verwandtschaft das Kupfer hier in einer der gewöhnlichen entgegengesetzten Ordnung das Zink niederschlägt; dieselbe scheint jedoch die Folge eines elektrischen Prozesses zu sein, welcher durch die Anwesenheit des Quecksilbers in der Auflösung erregt wird. Eine Mischung von 16 Th. Kupfer, 1 Th. Zink und 7 Th. Platina, soll, nach Cooper, ein Messing geben, welches dem 16 karätigen Gold so ähnlich ist, daſs es mit Vortheil zu Verzierungen angewandt werden kann. Es ist sehr geschmeidig, kann zu feinen Blättern geschlagen

und zu feinem Drathe gezogen werden, wenn es eisenfrei ist; aber $\frac{1}{2000}$ Eisen benimmt demselben einen bedeutenden Theil seiner Geschmeidigkeit. In der Luft verändert es sich nicht und wird von gewöhnlichem Scheidewasser nicht angegriffen, wenn dieses nicht bis zum Kochen erhitzt wird. Bei seiner Bereitung wird zuerst Kupfer und Platina, unter einer Bedeckung von Kohlenpulver und mit Borax als Fluſs, zusammengeschmolzen. Hierauf werden sie aus dem Feuer genommen, und das Zink wird zugesetzt, wobei man die Masse umrührt. Zink vermehrt die Härte des Blei's und macht es geschickter, eine Politur anzunehmen. Sie können in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden, und ihre Geschmeidigkeit behalten, auch wenn die Menge des Zinks doppelt so groſs als die des Blei's ist. Zink und Zinn geben eine weniger dehnbare, aber harte und klingende Metallmischung. Man sagt, daſs das Zink in dem Pewter der Engländer enthalten sein soll. Zink und Wismuth hat man nicht zusammenschmelzen können.

Zinksalze.

Das Zink giebt bloſs eine Salzbasis, und also bloſs eine Reihe von Salzen, welche sich durch Farbenlosigkeit, einen zusammenziehenden, bitteren, nachher höchst unangenehmen metallischen Geschmack auszeichnen. Dieselben werden durch Blutlauge und Hydrothionalkali weiſs niedergeschlagen, aber durch Galläpfeltinktur nicht getrübt. Schwefelsaures Zinkoxyd kommt sehr häufig im Grubenwasser gewisser Bergwerke aufgelöst vor, z. B. in Fahlun, wo es mit schwefelsaurer Talkerde, schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul gemischt ist. In Goſslar wird dasselbe aus zinkhaltigen Silbererzen, durch Röstung derselben und Auslaugen der noch warmen Masse mit Wasser, fabrikmäſsig bereitet. Die Auflösung wird zur Krystallisation abgedampft, die erhaltenen Krystalle in ihrem Krystallwasser geschmolzen und in Zuckerformen zum Gestehen ausgegossen. Das auf diese Art bereitete Salz kommt unter den Na-

men Kupferrauch, Gallitzenstein, weiſsen Vitriol und Zinkvitriol, im Handel vor. Man hat vorgeschlagen, es durch Kochen mit metallischem Zink zu reinigen, welches wohl den Kupfergehalt abscheidet, aber nicht das Doppelsalz von schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul zu zersetzen im Stande ist, welches die bedeutendste Verunreinigung des Salzes ausmacht. Man erhält es nur dann rein, wenn Zink in Schwefelsäure aufgelöst wird und das Salz krystallisirt. Mehrere Chemiker behaupten, daſs das dabei anschieſsende Salz sauer ist; ich habe kein solches saures Salz darstellen können. Schwefelsaures Zinkoxyd bildet farbenlose, durchsichtige Krystalle, hat einen glasigen Bruch und fatiscirt in trockner Luft an der Oberfläche. In der gewöhnlichen Temperatur der Luft bedarf es $2\frac{1}{2}$ Mal seines Gewichts Wasser, um aufgelöst zu werden. Bei einer höheren Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser, welches allmählig verfliegt, und in der Glühhitze verliert es einen Theil seiner Säure. Bei lange fortgesetztem Glühen kann es endlich zerlegt werden. Das Salz enthält 43,92 pC. Wasser, dessen Sauerstoff 7 Mal so groſs als der der Base ist. Basisches schwefelsaures Zinkoxyd erhält man, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes mit kaustischem Alkali so gemischt wird, daſs die ganze Quantität des Zinkoxyds sich nicht niederschlägt. Es bildet ein weiſses, voluminöses, in kaltem Wasser unauflösliches Pulver, welches in gewissem Grade in kochendem Wasser auflöslich ist, aus welchem es sich in kleinen, glänzenden Krystallen absetzt, die sich weich anfühlen und wie Talkpulver auf der Haut ausgestrichen werden können. Sie verdienen in dieser Hinsicht die Aufmerksamkeit der Aerzte als ein äuſseres Heilmittel. Man erhält auch dieses Salz, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes mit überschüssigem Zinkmetall gekocht wird, und es schlägt sich nicht selten nieder, wenn eine gesättigte, siedendheiſse Auflösung von Zinkvitriol der Abkühlung überlassen wird. Schweflichtsaures Zinkoxyd wird erhalten, wenn

das Oxyd in flüssiger, schweflichter Säure aufgelöst wird. Es schieſst in Krystallen an, ist in Wasser schwerauflöslich, in Alkohol unauflöslich, und wird in der Luft leicht zu schwefelsaurem Zinkoxyd oxydirt. Legt man Zink in flüssige, schweflichte Säure, so wird es ohne Gasentwikkelung aufgelöst; man sieht schwere Streifen von dem Zink herabfließsen, so wie von einem Salze, welches aufgelöst wird. Die Flüssigkeit wird Anfangs braungelb, aber sie wird wieder farbenlos, wenn sie gesättigt ist. Wenn die Verbindung des Zinks mit der Säure sehr lebhaft ist, so erwärmt sich das Gemenge, es wird Wasser zersetzt, und es bildet sich ein wenig Schwefelwasserstoff, durch welches eine kleine Menge Zink wieder gefällt wird. Diese Auflösung, welche ein basisches unterschweflichtsaures Zinksalz enthält, giebt nach dem Abdampfen in der Retorte eine syrupsdicke Masse, aus welcher nadelförmige Krystalle anschieſsen; dieses Salz ist sowohl in Wasser als in Alkohol auflöslich. In der Luft wird es allmählig aufgelöst und zerfällt zu Pulver. Vor dem Löthrohr entzündet es sich und brennt mit dem Glanze des Zinks, während die Masse auf allen Seiten in dendritischer Form wächst. Bei der Destillation giebt es Wasser und schweflichte Säure, und es bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem und Schwefelzink in der Retorte zurück. Wird schweflichtsaures Zinkoxyd in einem verschlossenen Gefäſse mit Schwefel digerirt, so erhält man ein neutrales unterschweflichtsaures Zinkoxyd, welches in Wasser auflöslich, übrigens noch nicht näher untersucht ist. Salpetersaures Zinkoxyd: Tröpfelt man concentrirte Salpetersäure auf Zinkspähne, so erhitzt sich die Masse leicht bis zum Glühen. In verdünnter Salpetersäure lösen sich Stücke von Zink mit der gröſsten Heftigkeit auf. Das Salz schieſst nach dem Abdampfen zur Consistenz von Syrup in Prismen an, wird leicht an der Luft flüssig, ist in Alkohol auflöslich, und giebt damit digerirt eine ätherartige Flüssigkeit, wobei das Salz in salpetrichtsaures Zinkoxyd verändert wird, welches nicht näher un-

tersucht worden ist. Salzsaures Zinkoxyd bildet eine Salzmasse, die man nicht zum Anschiefsen bringen kann. Bei einer höheren Temperatur giebt es Salzsäure und Wasser ab, und darauf sublimirt sich das Salz in prismatischen Nadeln, wobei ein Wenig Zinkoxyd zurückbleibt. Das Salz ist leicht schmelzbar und wurde deswegen ehemals *Butyrum Zinci* genannt. Dieses Salz wird ebenfalls erhalten, wenn Zink mit salzsaurem Quecksilberoxyd destillirt wird, oder wenn man decrepitirtes Kochsalz mit schwefelsaurem Zinkoxyd genau mengt und das Gemenge destillirt. Eine concentrirte Auflösung dieses Salzes zu einer starken Leimauflösung gemischt, giebt, nach Black, einen Vogelleim, welcher vor dem gewöhnlichen den Vorzug hat, dafs er nicht trocknet, und dafs er durch Wasser leicht abgewaschen werden kann. Oxydirt salzsaures Zinkoxyd erhält man am besten, wenn kohlensaures Zinkoxyd in oxydirter Salzsäure (Chlorsäure) aufgelöst wird, weil, wenn man das salzsaure Superoxydul oder das Chlor durch Zinkhydrat und Wasser leitet, das oxydirte Salz vom zugleich erhaltenen salzsauren Salze nicht abgeschieden werden kann. Es läfst sich im Wasser leicht auflösen und krystallisirt nach dem Abdampfen zur Consistenz von Syrup, in plattgedrückten Octaëdern. Auf glühenden Kohlen braust es auf, aber es verpufft wegen seines Wassergehalts nicht vollständig. Wird Zink in oxydirter Salzsäure aufgelöst, so entwickelt sich kein Wasserstoffgas, und man bekommt eine Auflösung, worin $\frac{1}{4}$ des Zinkoxyds salzsauer, und $\frac{3}{4}$ mit oxydirter Salzsäure verbunden ist. Jodsaures Zinkoxyd erhält man, wenn überschüssiges Zink mit Jod-Superoxyd und Wasser digerirt wird. Die Auflösung ist farbenlos und giebt eine zerfliefsende Salzmasse, die, nach dem Verdunsten des Wassers, in glänzenden Krystallnadeln sublimirt werden kann. In offenen Gefäfsen giebt es Jod-Superoxyd und Zinkoxyd. Oxydirt jodsaures Zinkoxyd ist in Wasser schwerauflöslich, woraus es in kleinen Krystallkörnern anschiefst. Es schmilzt und verpufft schwach auf

Kohle. Phosphorsaures Zinkoxyd wird durch die Zersetzung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit phosphorsaurem Alkali erhalten. Es ist weiſs, pulverförmig und unauflöslich. In einem Ueberschuſs von Phosphorsäure wird es aufgelöst, und bildet dann, nach dem Abdampfen, eine gummiähnliche Masse, die vor dem Löthrohre zur klaren Glasperle schmilzt. Man erhält dasselbe saure Salz, wenn Zink in flüssiger Phosphorsäure aufgelöst wird. Das sich dabei entwickelnde Wasserstoffgas hat einen Nebengeruch, welcher einen Gehalt von Phosphor zu erkennen zu geben scheint. Schmilzt man Zink mit concreter Phosphorsäure, so erhält man ein Gemenge von Phosphorzink und phosphorsaurem Zinkoxyd, und der Phosphor verflüchtigt sich in Form von Gasblasen, die an der Oberfläche der Masse verbrennen. Kohlensaures Zinkoxyd kommt als Mineral vor, und bildet eine Art des Zinkerzes, welches Galmey genannt wird. Es ist bisweilen in sehr kleinen, rhomboëdrischen Krystallen, die kein Wasser enthalten, krystallisirt. Sowohl metallisches Zink, als das Hydrat des Zinkoxyds, wird von kohlensäurehaltigem Wasser aufgelöst, aber es ist nicht untersucht, von welcher Natur die Verbindung ist, die durch das Abdampfen des überschüssigen kohlensauren Gases entsteht. Durch Niederschlagen mit kohlensaurem Alkali kann das neutrale Salz nicht erhalten werden, auch wenn es in der Kälte gefällt wird; sondern man bekommt dann eine Verbindung von basischem kohlensauren Zinkoxyd und Zinkhydrat, worin die Säure $\frac{3}{4}$, und das Wasser $\frac{1}{4}$ vom Oxyd aufnimmt. Die Kohlensäure und die mit ihr verbundene Base enthalten gleich viel Sauerstoff, aber die Sauerstoffmenge des Wassers ist 3 Mal so groſs als die des Zinkoxyds im Hydrat. Es ist also dieses Salz, so wie *Magnesia alba* und Kupferlasur, eine Art Doppelsalz von einer Base und zwei Säuren, von welchen das Wasser die eine Säure ist. Diese Verbindung kommt auch im Mineralreich, aber immer im erdigen Zustande vor. Fluſsspathsaures Zinkoxyd ist im Wasser auflöslich und kann nicht zum Krystallisiren gebracht wer-

den. Boraxsaures Zinkoxyd ist unauflöslich, aber durch einen Ueberschuſs von Säure wird es auflöslicher und schmilzt im Feuer zu gelbem Glase. Zink wird wenig oder gar nicht von der flüssigen Boraxsäure angegriffen. Selensaures Zinkoxyd ist ein in Wasser unauflösliches, weiſses Krystallmehl. Erhitzt giebt es erst sein Krystallwasser ab, und schmilzt darauf zur durchsichtigen Flüssigkeit, die nach dem Abkühlen weiſs und im Bruch krystallinisch wird. Erhitzt man die geschmolzene Masse bis zu starkem Glühen, so sublimirt sich ein Theil der Säure, die Masse gesteht und wird dann nicht weiter verändert; es ist jetzt basisches selensaures Zinkoxyd. Wird das neutrale Salz in überschüssiger Selensäure aufgelöst, so erhält man ein auflösliches saures Salz, welches nach dem Abdampfen zu einer geborstenen, gummiähnlichen Masse eintrocknet. Arseniksaures Zinkoxyd ist ein weiſses unauflösliches Pulver, welches von der Arseniksäure aufgelöst wird, und dann in cubischen Krystallen zum sauren Salze anschieſst. Man erhält dieses Salz auch, wenn Zink mit flüssiger Arseniksäure digerirt wird. Es entwickelt sich dabei Arsenikwasserstoffgas, und es schlägt sich ein braunes Pulver nieder, welches in Arsenik, mit einer geringeren Menge Wasserstoff verbunden, besteht. Werden Zink und Arseniksäure zusammengeschmolzen, so wird das Zink in der Glühhitze mit Verpuffen oxydirt, und ein groſser Theil der Säure wird reducirt. Molybdänsaures Zinkoxyd ist unauflöslich, weiſs, pulverförmig und wird von stärkeren Säuren aufgelöst. Wolframsaures Zinkoxyd ist ein weiſses, und chromsaures Zinkoxyd ein gelbes, unauflösliches Pulver. Antimonsaures Zinkoxyd ist ein weiſses, in Wasser schwerauflösliches Krystallmehl. Wenn antimonsaures Kali zu einer Auflösung von einem neutralen Zinksalze gesetzt wird, so entsteht ein Niederschlag, der sogleich wieder aufgelöst wird, und welcher, erst wenn man etwas mehr zusetzt, unauflöslich bleibt. Der Boden und die innere Seite des Gefäſses bedecken sich nach einigen Stunden mit sehr kleinen Krystallen. Er-

hitzt man dieses Salz, so giebt es Wasser und wird gelb; aber es tritt hierbei nicht dieselbe Feuererscheinung ein, die Antimonsäure mit dem Kupferoxyd und Kobaltoxyd zeigt. Auf Kohlen vor dem Löthrohr schmilzt es nicht, und wird nicht reducirt, wenn man nicht Alkali zusetzt. Zur Kieselerde hat das Zinkoxyd eine nahe Verwandtschaft. Eine Mischung von *Liquor Silicum* mit einer Auflösung von Zink in Alkali, giebt einen Niederschlag, der ein Zinksilicat ist, dessen Zusammensetzung man noch nicht kennt. Im Mineralreich kommt ein krystallisirtes Zinksilicat vor. Es hat den Namen (edler) Galmey erhalten, und ist wegen des hohen Grades von elektrischer Polarität, die es bei der Erwärmung annimmt, merkwürdig. Bei dem Erhitzen giebt es Wasser und läſst eine milchweiſse Masse zurück, welche die Form der Krystalle behält. Die Kieselerde und das Zinkoxyd enthalten darin eine gleiche Quantität Sauerstoff, und das Wasser enthält halb so viel Sauerstoff als ein jedes derselben. Essigsaures Zinkoxyd ist leichtauflöslich, schieſst in 6seitigen Blättern an, verwittert etwas in trockner Luft, und verbrennt auf Kohle vor dem Löthrohr mit der diesem Metalle eigenthümlichen Erscheinung. Kleesaures Zinkoxyd ist ein unauflösliches, weiſses Pulver, welches niedergeschlagen wird, wenn Kleesäure zu einem neutralen Zinksalze, auch zum schwefelsauren, gesetzt wird. Weinsteinsaures Zinkoxyd gleicht dem kleesauren. Citronensaures Zinkoxyd ist schwerauflöslich und bildet kleine, glänzende Krystalle. Ameisensaures Zinkoxyd ist weniger leichtauflöslich als das essigsaure, und krystallisirt in regelmäſsigen, bisweilen cubischen Krystallen. Apfelsaures Zinkoxyd ist auflöslich und schieſst in groſsen Krystallen an. Benzoësaures Zinkoxyd bildet Nadeln, die an der Luft verwittern. Es wird sowohl in Wasser als in Alkohol aufgelöst. Bei dem Destilliren verliert es seine Säure. Bernsteinsaures Zinkoxyd ist auflöslich und schieſst in langen, feinen Krystallblättern an. Zinkcyanur oder blausaures Zinkoxyd ist weiſs und unauflöslich.

Wird es getrocknet und destillirt, so erhält man in der Retorte eine schwarze Masse, die Kohlenzink ist.

Doppelsalze.

Schwefelsaures Zinkoxyd giebt mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak Doppelsalze. In diesen Doppelsalzen enthalten die Basen eine gleiche Quantität Sauerstoff. Im Kalisalze enthält das Krystallwasser 6, und im Ammoniaksalze 8 Mal so viel Sauerstoff als eine jede der Basen. Salzsaures Zinkoxyd giebt mit salzsaurem Ammoniak ein Doppelsalz, welches man erhält, wenn Salmiak mit Zinkspähnen einer Destillation unterworfen wird. Molybdänsäure giebt mit Zinkoxyd und Kali, und mit Zinkoxyd und Ammoniak, eigene, in Wasser auflösliche Doppelsalze. Saures weinsteinsaures Kali löst das Zink mit Entwickelung von Wasserstoff auf, und es entsteht ein leichtauflösliches Doppelsalz, welches man schwer zum Krystallisiren bringen kann. Kocht man 6 Th. mit Wasser gemischten *Cremor tartari* und 1 Th. Zinkspähnen, so erhält man nur neutrales weinsteinsaures Zinkoxyd, welches niederfällt, und weinsteinsaures Kali, welches in der Auflösung zurückbleibt. Zink scheint übrigens mit allen Ammoniaksalzen sowohl neutrale als basische Doppelsalze zu geben, eben so wie dieses mit dem Kupfer, Nickel und Kobalt der Fall ist; aber diese Verbindungen sind bisher nicht speciell untersucht.

Das Zink wird theils zur Bereitung von Messing, theils, in Form von gewalzten Blechen, zu demselben Zwecke wie Blei- oder Kupferbleche angewandt. Einige Versuche, die man in späteren Zeiten gemacht hat, es zu Kochgefäſsen und anderen Küchengeräthen anzuwenden, sind nicht zum Vortheil des Zinks ausgefallen, weil das Metall von freier Säure sogleich angegriffen wird. Seine Anwendung bei wissenschaftlichen Untersuchungen, zum Hervorbringen elektrischer Erscheinungen, habe ich schon bei der Elektricität erwähnt.

Als Heilmittel werden die Salze und das Oxyd des

Zinks, sowohl äuſserlich als innerlich, sehr häufig angewandt. Zinkpräparate sind, innerlich genommen, stärkende, zusammenziehende und antispasmodische Mittel von groſser Wirksamkeit. Schwefelsaures Zinkoxyd ist bei Vergiftungen ein zuverlässiges und schnellwirkendes Brechmittel, und wird in Dosen von 15 bis 60 Gran, nach den Umständen, gegeben. Aeuſserlich bedient man sich theils des Zinkoxyds, theils der Auflösungen von schwefelsaurem Zink, theils der Pflaster von Zinkoxyd mit Bleipflaster, als trocknende, stärkende und zusammenziehende Mittel.

13. Nickel. (*Niccolum.*)

Dieses Metall kommt selten vor. Mit Arsenik verbunden und mit etwas Eisen, Kupfer und Kobalt gemengt, bildet es ein eigenes Fossil, das Kupfernickel. Man findet es auch zuweilen als Oxyd oder als arseniksaures Nickeloxyd. In Schweden ist es bei Loos in Helsingland mit Schwefel und Arsenik verbunden, und bei der Kupfergrube Kuso in der Nähe von Fahlun vorgekommen, wo es nach Gahn den Bestandtheil eines dichten Schwefelkieses ausmachte. Auſserdem findet sich das Nickel als ein höchst selten fehlender Bestandtheil in Meteoreisen, d. h. in dem Eisen, welches in den Meteorsteinen enthalten ist.

Seine gewöhnlichste Verbindung mit dem Arsenik hat eine metallische Kupferfarbe, und da die deutschen Bergleute, die es zuerst trafen, vergebens versuchten Kupfer daraus darzustellen, so gaben sie demselben den Namen Kupfernickel. Der bekannte schwedische Mineraloge Cronstedt entdeckte im Jahre 1751, daſs sich ein eigenes Metall darin befand, welches er Nickel nannte, und welche Entdeckung später durch Bergman's viele und sorgfältig ausgeführte Versuche bestätigt wurde.

Das Nickel wird im Groſsen aus seinen Erzen nicht dargestellt. Um es zu erhalten, muſs man es durch die Arbeit im Kleinen bereiten, und die darin enthaltenen

fremden Metalle abscheiden, welches oft sehr schwer ist. Man hat hierzu eine Menge Vorschriften gegeben, von welchen der gröſsere Theil sehr unvollkommene Resultate giebt. Die Reinigung des Nickels theilt sich in zwei Hauptabschnitte: *a)* in das Abscheiden des Arseniks, und *b)* in das der basischen Metalle, unter denen sein beständiger Begleiter, das Kobalt, sehr fest mit demselben verbunden ist.

Man wählt zur Darstellung des Nickels entweder Kupfernickel, welcher besonders aus Johann-Georgenstadt in Böhmen erhalten wird, oder ein dort fallendes Hüttenprodukt, welches Speise genannt wird und im Handel vorkommt. Beide enthalten vorzüglich Arsenik und Nickel. Man reibt das Nickelerz zu Pulver, und röstet es erst allein und dann mit Kohlenpulver, bis, nach wiederholtem Herausnehmen und genauem Mengen mit Kohlenpulver, und nach erneuertem Rösten, keine Arsenikdämpfe aus der Masse mehr emporsteigen. Je vollständiger dieses geschieht, um so weniger Arsenik hat man nachher abzuscheiden. Dieses kann auf mehrerlei Art geschehen. Ich werde die verschiedenen Methoden hier anführen, weil bei einer Gelegenheit die eine und bei einer andern die andere besser paſst. *a)* Man löst das geröstete Gemenge in concentrirter Salzsäure auf, filtrirt, dampft zur Trockne ab, und erhitzt die Masse beinahe bis zum Glühen. Das von dem gerösteten Erze zurückgehaltene Arsenik wird als Arseniksäure in der Auflösung zurückgehalten. Durch Verjagen der überschüssigen Säure werden die arseniksauren Metallsalze in Wasser unauflöslich, welches also salzsaures, arsenikfreies Nickeloxyd auflöst. Enthielt das Erz viel Eisen, so ist der unaufgelöste Theil arseniksaures Eisenoxyd, und der aufgelöste ist eisenhaltig. Enthielt es im Gegentheil wenig Eisen, so daſs kein Eisen in dem aufgelösten Salze mit eingeht, so enthält das unaufgelöste auch Nickel, und dieses um so mehr, je mehr Arsenik man bei dem Rösten zurückgelassen hat. *b)* Das geröstete Erz wird in einem Tiegel mit concentrirter Schwefelsäure gemischt und bei einem gelinden

Feuer erhitzt, welches nicht bis zum Glühen gehen darf, so daſs der Ueberschuſs der Schwefelsäure zum Abdampfen Gelegenheit findet. Das schwefelsaure Salz wird in Wasser aufgelöst, mit schwefelsaurem Kali versetzt und zum Krystallisiren abgedampft. Das Salz, welches nach Proust's und Richters Versuchen keine Spuren von Arsenik enthält, ist ein Doppelsalz von Kali mit Nickeloxyd und Schwefelsäure. Thomson hat, um dem so langsamen Rösten zu entgehen, vorgeschlagen, das Nikkelerz in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure aufzulösen, wobei ein Theil des Arseniks, während der Abkühlung der Auflösung, in Form von arsenichter Säure anschieſst. Man setzt schwefelsaures Kali zu und bringt das so eben erwähnte Doppelsalz hervor; aber man muſs dieses Salz nicht als von den beigemischten, basischen Metalloxyden befreit ansehen, die mit schwefelsaurem Kali Doppelsalze geben, und welche an Form und Zusammensetzung von ganz gleicher Beschaffenheit mit dem unreinen Nickelsalze sind, von dessen Krystallen sie mechanisch eingemengte Theile ausmachen. *c)* Das geröstete Erz wird in Salzsäure aufgelöst, worauf salpetersaures Eisenoxyd zugesetzt, und die Auflösung nachher mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, welches man in kleinen Portionen zusetzt. Man erhält dabei erst einen weiſsen und dann einen rothbraunen Niederschlag. Das erste ist arseniksaures Eisenoxyd, und letzteres Eisenoxyd oder wenigstens basisches arseniksaures Eisenoxyd. Sollte statt des rothen, ein grüner Niederschlag nach dem weiſsen erhalten werden, so schlägt sich arseniksaures Nickel nieder, und dann muſs mehr von dem Eisensalze zugesetzt werden. Nachdem das meiste des Eisenoxyds niedergeschlagen ist, wird die letzte Portion mit bernsteinsaurem Ammoniak abgeschieden. Diese Methode ist von Berthier vorgeschrieben. *d)* Das geröstete und stark durchglühete Erz wird in Salpetersäure aufgelöst, worauf die Auflösung mit Alkali neutralisirt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Es wird dann eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, so lange sich etwas

niederschlägt, zugetröpfelt, wobei basisches arseniksaures Bleioxyd und arseniksaures Eisenoxyd zusammen gefällt werden, während daſs die Auflösung von freier Essigsäure, welche diese Salze nicht aufgelöst zu halten vermag, sauer wird. Aus der niedergeschlagenen Auflösung wird der Ueberschuſs von Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas abgeschieden. Hierbei ist zu bemerken, daſs das salpetersaure Bleioxyd statt des essigsauren nicht angewandt werden kann, weil der ganze Gehalt von Arseniksäure aus der von freier Salpetersäure sauren Auflösung nicht niedergeschlagen wird. *e)* Man reibt das ungeröstete Erz zum groben Pulver, und legt es in einen kleinen Destillationsapparat, durch welchen ein Strom von Salzsäure-Superoxydul langsam geleitet wird. Wenn das Pulver sehr gelinde erhitzt wird, so bilden sich doppelte Säuren von Salzsäure mit Arsenik und mit Schwefel, wenn diese sich darin befanden. Diese destilliren über, während neutrales und arsenikfreies salzsaures Nickeloxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd u. a. in der Retorte zurückbleiben und in Wasser aufgelöst werden können. Diese letztere Methode ist bei den analytischen Versuchen besonders zu wählen, wo viele Genauigkeit erfordert wird.

Nachdem man nun auf einem dieser Wege eine arsenikfreie Nickelauflösung erhalten hat, scheidet man daraus erst das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Alkali ab, nach den Vorschriften, die bei dem bernsteinsauren Eisenoxyd gegeben werden sollen; darauf wird das Kupfer aus der sauer gemachten Flüssigkeit durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas abgeschieden, welcher durch die Flüssigkeit geleitet wird. Es bleiben endlich nur Nickeloxyd und Kobaltoxyd zurück. Zum Abscheiden dieser Oxyde hat man zwei Methoden, die eine von Philips und die andere von Laugier. Die erste von diesen, die besonders anwendbar ist, wenn man groſse Quantitäten Nickel von kleinen Quantitäten Kobalt scheiden soll, besteht darin, daſs die Auflösung mit kaustischem Ammoniak gemischt wird, bis die Anfangs niedergeschlagenen

Metalloxyde sich wieder aufgelöst haben. Die blaue Auflösung wird mit Wasser verdünnt, welches lange genug gekocht hat, um von atmosphärischer Luft wohl befreit zu sein, und in ein Gefäſs gegossen, welches zugepfropft werden kann, worauf kaustisches Kali zugesetzt wird, bis man eine bedeutende Quantität eines apfelgrünen Niederschlages erhalten hat, und die Flüssigkeit ihre blaue Farbe verloren hat, wonach das Gefäſs zugepfropft und die Flüssigkeit in Ruhe gelassen wird. Die klare Flüssigkeit ist jetzt, nach gröſserem oder geringerem Kobaltgehalt, heller oder dunkler roth. Das Klare wird abgegossen und die Masse aufs Filtrum genommen, wo es mit kochendem Wasser gewaschen wird. Bei dieser Operation wird das Nickeloxyd aus seiner Auflösung in Ammoniak abgeschieden, aber das Kobaltoxyd bleibt zurück. Dieses hat jetzt eine groſse Neigung, in Superoxyd verwandelt zu werden, und schlägt sich dann als ein schwarzes Pulver nieder; deswegen muſs man sich des luftfreien Wassers bedienen. Die Auflösung muſs auch verdünnt werden, weil in diesem Zustande das Kobaltoxyd weniger leicht stärker oxydirt wird. Zum Beweis, daſs das niedergeschlagene Nickeloxyd kobaltfrei ist, dient, daſs es, in verdünnte Säure gelegt, sich gänzlich auflöst, ohne ein dunkles Pulver zurückzulassen, welches dann Kobalt-Superoxyd ist, von welchem es durch schnelles Filtriren befreit werden kann, wenn die Säure nicht gar zu sehr vorwaltet, in welchem Fall das Kobalt-Superoxyd nach einer Weile verschwindet. Laugiers Methode, die am passendsten ist, wenn man viel Kobalt und nur wenig Nickel hat, werde ich beim Kobalt anführen, und ich übergehe alle ältere Methoden, die dem Zweck weniger als diese entsprechen. Das erhaltene Nickeloxyd wird, noch feucht, mit überschüssiger Kleesäure behandelt, wovon das neutrale kleesaure Nickeloxyd nicht aufgelöst wird; die Flüssigkeit wird abgegossen (die überflüssige Säure kann durch Abdampfung wieder erhalten werden), und das kleesaure Nickeloxyd wird getrocknet. Es wird jetzt in einen Tiegel gelegt, darin mit

einer

einer Lage von metallfreiem Glaspulver bedeckt, worauf der Tiegel wie gewöhnlich lutirt wird, wobei man eine kleine Oeffnung unverkittet läſst. Der Tiegel wird darauf Anfangs sehr langsam erhitzt, wobei die Kleesäure das Nickeloxyd zu Metall reducirt, während Kohlensäure entweicht, und dieses geschieht lange vor dem Glühen. Um das Metall zu schmelzen, wird der Tiegel in einer Esse vor dem Gebläse bei dem strengsten Feuer, das man hervorbringen kann, erhitzt, wobei das Glas zur Verbindung des Metallpulvers zu einem König als Fluſs dient. Aber auch ohne daſs ein brennbarer Körper zugegen ist, kann Nickel in einer höheren Temperatur reducirt werden. Richter entdeckte im Jahr 1804, daſs es, so wie die edlen Metalle, seinen Sauerstoff bei einer höheren Temperatur abgiebt und zum Metallkönig flieſst. Dieses geschieht am besten, wenn das gereinigte Oxyd in einen bedeckten hessischen Tiegel gelegt und in einen Porzellanofen, da, wo die Hitze am stärksten ist, gesetzt wird. Das erhaltene Metall ist jetzt rein, auch wenn das Oxyd eine Beimischung fremder Metalloxyde würde enthalten haben, die dann mit der Masse des Tiegels zu einer Schlacke gebracht werden, wenn es nicht zugleich Arseniksäure enthielt, welche demselben einen Gehalt an Arsenik giebt.

Das auf diese Art erhaltene Nickel hat, wenn es kobaltfrei ist, eine silberweiſse Farbe, ist in der Luft unveränderlich und sowohl kalt als bei dem Rothglühen vollkommen geschmeidig, so daſs man es in dünne Bleche von $\frac{1}{100}$ Zoll Dicke ausgewalzt und zu Drath von $\frac{1}{50}$ Zoll an Durchmesser ausgezogen hat. Es ist beinahe so strengflüssig als Mangan. Das eigenthümliche Gewicht des Metalls ist, nach Richter, 8,279, und dasjenige des ausgeschmiedeten 8,666. Tupputi fand das eigenthümliche Gewicht des mit Kohlenpulver reducirten Metalls = 8,38, und nach dem Ausschmieden = 8,82. Es ist magnetisch, beinahe so stark wie Eisen, und es nimmt und behält die magnetische Kraft, so daſs es zu Compassen angewandt werden kann.

Bei einer sehr hohen Temperatur läſst sich das Nickel in Sauerstoffgas entzünden, z. B. wenn man es auf eine

Kohle legt, diese anzündet und Sauerstoffgas darauf leitet. Ich habe auch gesehen, daſs ein Nickeldrath, an dessen Ende eine glühende Kohle befestigt war, sich in einem Strom von Sauerstoffgas entzündet und einige Augenblicke brannte. Er sprühte Funken wie Eisen, aber weit schwächer, und Gehlen hat Nickeldrath mit Eisendrath in Sauerstoffgas zusammen verbrannt. Das Nickel wird zwar in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure mit Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst, aber diese Auflösung geschieht langsam. Salpetersäure löst es auf und versetzt es in den Zustand von Oxyd, und sowohl oxydirte Salzsäure als Königswasser bringen es nicht zu einer höheren Oxydationsstufe. Es ist noch nicht bestimmt ausgemacht, wie viele Oxydationsstufen das Nickel hat. Man kennt mit Genauigkeit nur ein Oxyd und zwei Superoxyde. Nach Bucholz's Versuchen scheint es wahrscheinlich zu sein, daſs es ein Oxydul hat, und nach denen von Tupputi, daſs es auch ein Suboxyd giebt. Ich werde hier die Gründe dieser Vermuthungen anführen; fernere Versuche mögen entscheiden, in wie weit sie richtig sind oder nicht.

a) Das Suboxyd wird erhalten, wenn Nickelspähne, auf einem Scherben von Thon ausgebreitet, einer Hitze von 20 bis 24 Pyometergraden ausgesetzt werden. Sie werden dabei in ein dunkelbraunes Pulver verändert und nehmen ungefähr 5 pC. an Gewicht zu. Dieses dunkele Pulver wird vom Magnet gezogen und, mit Entwickelung von nitrösem Gas, in Salpetersäure aufgelöst. Die Versuche damit sind noch nicht hinreichend zu bestimmen, ob es nicht ein Gemenge von Metall mit Oxyd und Superoxyd sein könnte. —

b) Das Oxydul wird, nach Bucholz, gebildet, wenn salzsaures Nickeloxyd in Destillationsgefäſsen bis zum Sublimiren erhitzt wird. Es entwickelt sich dabei oxydirt salzsaures Gas, und es sublimirt sich ein goldgelbes, glänzendes Salz. Dieses Salz soll salzsaures Nickeloxydul sein. Mit kaustischem Kali übergossen, wird es zersetzt, und es scheidet sich ein erbsengelbes Oxydul ab, welches weder in kaustischem noch in kohlensaurem Ammoniak aufgelöst

wird, so lange es nicht Gelegenheit findet, auf Kosten der Luft zum Oxyd oxydirt zu werden. Es soll auch, nach Bucholz späteren Untersuchungen, dann gebildet werden, wenn das Oxyd mit kaustischem Ammoniak lange gekocht wird, dessen Wasserstoff dasselbe zum Oxydul desoxydirt.

c) Das Oxyd erhält man, wenn das Metall in concentrirter Salzsäure oder in Salpetersäure aufgelöst und das Oxyd mit Alkali niedergeschlagen wird; oder wenn Nickel in der Glühhitze durch Salpeter oxydirt, oder wenn salpetersaures Nickel während des Glühens zersetzt wird. Es hat eine dunkele, aschgraue Farbe, ist nicht magnetisch, wird leicht von Säuren aufgelöst, aber ist in kaustischen Alkalien unauflöslich. Das Nickeloxyd verbindet sich leicht mit Wasser zu einem Hydrat, wenn es mit kaustischem Alkali gefällt wird, welches man in Ueberschufs zusetzt, worauf das niedergeschlagene Hydrat mit kochendem Wasser wohl gewaschen werden mufs, um von anhängendem Alkali befreit zu werden. Das Oxyd und das Wasser enthalten darin eine gleiche Quantität Sauerstoff. Nach Tupputi's Versuchen soll es als ein hellgrünes, krystallinisches Pulver erhalten werden, wenn kohlensaures Nickeloxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Auflösung durch Einkochen zersetzt wird. Das Nickeloxyd hat eine grofse Neigung, sich mit Salzbasen zu verbinden. Von kaustischem Ammoniak wird es mit einer schönen himmelblauen Farbe aufgelöst, und wird aus einer Auflösung von kaustischem Kali durch Eisen-, Baryt- oder Strontian-Wasser niedergeschlagen. Wenn es aus einer Auflösung, die ein anderes Metalloxyd oder eine Erde enthält, mit überschüssigem kaustischen Ammoniak niedergeschlagen wird, so läfst das Ammoniak immer eine Portion Nickeloxyd unaufgelöst, welche durch Verbindung mit dem anderen Oxyd, oder mit der Erde, in Ammoniak unauflöslich geworden ist, wodurch also das Ammoniak ein sehr unzuverlässiges Mittel ist, das Nickeloxyd von anderen in Ammoniak auflöslichen Körpern zu scheiden. Alle schwächeren Basen als das Nickeloxyd, z. B. Thonerde und Eisenoxyd, verhalten sich zu demselben wie Säu-

35 *

ren und halten eine geringere Menge davon zurück, dagegen verhält sich das Nickeloxyd zu stärkeren Basen wie eine Säure, und wird also von ihnen in weit gröſserer Menge zurückgehalten, wenn man versucht, es mit Ammoniak auszuscheiden. Die Verbindung von Nickeloxyd mit Kali wird im Waschen zersetzt, wobei das Alkali abgeschieden wird und das Hydrat zurückbleibt. Man scheidet das Ammoniak durch Abdampfen. Die alkalischen Erden werden durch das Fällen mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Ammoniak abgeschieden; aber die Talkerde läſst sich auf diese Art nicht trennen. Sie kann nur durch das Fällen des Oxyds mit Hydrothionammoniak abgeschieden werden, wobei das überschüssig zugesetzte Fällungsmittel durch einige Tropfen Essig zersetzt wird. Das Nickel wird dann im geschwefelten Zustande niedergeschlagen, und die Talkerde bleibt in der Auflösung zurück. Von den bereits beschriebenen Metalloxyden können die meisten durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, welcher in die gemeinschaftliche Auflösung geleitet wird, abgeschieden werden. Die übrigen werden durch Niederschlagen mit kohlensaurem Alkali, und durch Auflösen des Niederschlags in kaustischem Ammoniak, abgeschieden. Das Zinkoxyd allein macht hievon eine Ausnahme, weil es dasselbe Auflösungs- und Fällungsmittel wie das Nickeloxyd hat. Man trennt dieses durch Erhitzen des salzsauren Salzes in einem Destillationsapparate, in welchen ein Strom von salzsaurem Gas geleitet wird, wobei man das Zinksalz bei einer Temperatur, die das Nickelsalz noch nicht verflüchtigt, abdestillirt. Das Nickeloxyd läſst sich mit Glas und Flüssen zusammenschmelzen, welchen es eine Hyazinthfarbe giebt, die in der Hitze dunkel ist, aber bei dem Abkühlen heller wird. 100 Th. Nickel nehmen, nach Rothoffs Versuchen, 26,909 Th. Sauerstoff auf, und das Oxyd besteht aus 78,71 Th. Metall und 21,29 Th. Sauerstoff.

d) Das erste Superoxyd wird erhalten, wenn salpetersaures Nickeloxyd bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen geht, zersetzt wird, oder auch wenn das Hydrat des Oxyds mit einer Auflösung eines oxydirt salz-

sauren (chlorichtsauren) Salzes digerirt wird. Das Superoxyd ist schwarz. Es zersetzt sich und entbindet Sauerstoffgas sowohl in der Glühhitze, als wenn es mit Schwefelsäure oder Salpetersäure übergossen und digerirt wird. Von Salzsäure wird es mit Entwickelung von Salzsäure-Superoxydul und durch ein Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak, unter Entwickelung von Stickstoffgas, wobei es zum Oxyd reducirt wird, aufgelöst. Die Zusammensetzung dieses Superoxyds ist noch nicht bestimmt, weil es schwer ist, es mit Sicherheit vom Oxyd befreit zu erhalten. Nach Rothoffs Versuchen schien das Metall mit $1\frac{1}{4}$ Mal so viel Sauerstoff, als im Oxydul, verbunden zu sein.

e) Das zweite Superoxyd wurde von Thenard entdeckt. Man erhält es, wenn Nickeloxydhydrat, unter den bei den Superoxyden von Zink und Kupfer angegebenen Vorsichtsmaſsregeln, mit dem Superoxyd des Wasserstoffs behandelt wird. Es ist schmutzighellgrün von Farbe und gleicht, seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach, den genannten Superoxyden. Thenard sieht jedoch seine Existenz als noch nicht hinreichend bestätigt an. — Es enthält Wasser, und daher kann die Frage entstehen, ob nicht die beiden, als verschieden angeführten Nickel-Superoxyde nur durch den Wassergehalt von einander abweichen und in einer und derselben Oxydationsstufe mit oder ohne Wasser bestehen. Jedoch ist das Superoxyd, welches durch die Behandlung des Hydrats mit oxydirt salzsaurem Kali erhalten wurde, dem Ansehen nach demjenigen, welches man von dem Superoxyd des Wasserstoffs erhielt, ganz unähnlich, obgleich beide auf dem nassen Wege erhalten werden.

Mit dem Schwefel verbindet sich das Nickel leicht mit einer Feuererscheinung. Die Verbindung besitzt metallischen Glanz, eine graugelbe Farbe, wird vom Magnet gezogen, und sowohl von Salpetersäure als von Königswasser aufgelöst. Bei dem Glühen wird sie zersetzt, wobei sie eine schöne Efflorescenz von grüner Farbe bildet. Schwefelnickel wird auch erhalten, wenn das Oxyd mit Schwefel zusammengeschmolzen wird. Schwefelalkalien lö-

sen das Nickel bei dem Schmelzen auf. Die Salzmasse löst sich in kochendem Wasser auf, und bei ihrer Abkühlung wird Schwefelnickel niedergeschlagen. Schwefelnickel kommt, in haarförmigen feinen Nadeln krystallisirt, im Mineralreich vor, woher es den Namen Haarkies erhalten hat. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelnickel, wenn eine Auflösung von einem neutralen Nickelsalze einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wodurch das Nickel ansgefällt wird, bis die Auflösung einen gewissen Ueberschufs von Säure bekommt. Daher mufs, wenn man mit Schwefelwasserstoffgas andere Metalle von Nickelauflösungen abscheiden will, ein Ueberschufs von Säure zugesetzt werden, um die Fällung des Nickels zu verhindern. Das auf diese Art erhaltene Schwefelnickel ist dunkelgelbbraun, beinahe schwarz von Farbe. In einem Ueberschufs von Hydrothionalkali wird es mit gelbbrauner Farbe aufgelöst, und wenn die Auflösung viel Nickel enthält, ist sie schwarz und undurchsichtig. Man hat sich viele Mühe gegeben, mit Schwefelwasserstoffgas Nickel von Arsenik abzuscheiden, welches jedoch nicht gut gelingt, denn bei der Auflösung des Nickelerzes in Salpetersäure wird ein Theil des Arseniks in Säure verwandelt, die nicht von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Wiederum hat man vorgeschlagen, eine Auflösung von Nickel, die Arseniksäure enthält, mit Hydrothionammoniak niederzuschlagen, welches das Nickel, aber nicht die Arseniksäure niederschlägt; aber nicht blofs das Nickel wird von dem überschüssig zugesetzten Fällungsmittel aufgelöst, sondern es bildet sich auch durch eine besondere Verwandtschaft des Nickels in der Fällung selbst eine Verbindung von Arseniknickel und Schwefelnickel, und daher ist der Niederschlag nicht frei von Arsenik. Das auf dem nassen Wege gebildete Schwefelnickel wird mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Salzsäure aufgelöst; aber die arsenikhaltige Verbindung ist darin unauflöslich. — Schwefelnickel besteht aus 64,77 Th. Metall und 35,23 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 54,13 Th. Schwefel auf. Arfwedson hat eine andere

Schwefelungsstufe des Nickels entdeckt, die man erhält, wenn man über glühendes, schwefelsaures Nickeloxyd Wasserstoffgas streichen läfst. Im Anfange der Operation bekömmt man schweflichtsaures Gas und Wasser, und das Salz verwandelt sich in eine blafsgelbe, metallische Masse, die bei einer erhöheten Temperatur leicht schmilzt.

Diese Verbindung unterscheidet sich von der vorigen dadurch, dafs sie lichter von Farbe und leichtflüssiger ist. Das Nickel ist darin mit der Hälfte so viel Schwefel als in dem vorigen verbunden, das heifst, 100 Th. Metall nehmen darin 27,07 Th. Schwefel auf.

Phosphor verbindet sich leicht mit Nickel zu einer weifsen, ziemlich leicht schmelzbaren und im Bruch faserigen Masse. Bei dem Glühen in offener Luft wird sie zersetzt. Mit Kohle verbindet sich das Nickel, wenn beide zusammengeschmolzen werden. Bei der Auflösung des Nickelmetalls in Salzsäure bleibt Nickelgraphit zurück, welches dem Ansehen nach dem Graphit gleicht.

Das Nickel verbindet sich leicht mit dem Arsenik und hält es sehr fest, selbst in der gröfsten Hitze. Die Legirung wird vom Magnet nicht angezogen. Es kommen zwei Stufen von Arseniknickel im Mineralreich vor, wovon die niedrigste das Kupfernickel ist. Dieses hat eine gelbliche Kupferfarbe und vielen Glanz, ist niemals krystallisirt gefunden worden, und ist so zusammengesetzt, dafs, wenn es oxydirt wird, neutrales arseniksaures Nickeloxyd daraus entsteht. Das andere enthält mehr Arsenik, ist weifs von Farbe und giebt, wenn es in verschlossenen Gefäfsen erhitzt wird, metallisches Arsenik, und es bleibt Kupfernickel zurück. Es hat den Namen Arseniknickel erhalten. Aufserdem kommt bei Loos eine Verbindung von Schwefelnickel mit Arseniknickel vor, die den Namen Nickelglanz erhalten hat. Diese ist so zusammengesetzt, dafs das Nickel darin mit der Quantität Schwefel und der Quantität Arsenik auf einmal verbunden ist, welche nothwendig ist, damit jedes für sich in oxydirtem Zustande mit dem Nickeloxyd ein neutrales Salz geben könnte. Wenn das durch Niederschlagen bereitete arse-

niksaure Nickeloxyd durch Kohlenpulver reducirt wird, so erhält man ein weiſses, ungeschmeidiges, im Bruch feinkörniges und gar nicht magnetisches Metallkorn, worin das Nickel halb so viel Arsenik als im Kupfernickel enthält. Ein geringer Zusatz von Arsenik zum Nickel benimmt demselben nicht die Geschmeidigkeit und magnetische Kraft, aber macht es leichtflüssiger, wodurch man oft bei Löthrohrsversuchen ein geschmeidiges und magnetisches Nickelkorn bekommt, obgleich das reine Metall vor dem Löthrohr nicht geschmolzen werden kann. Mit Titan kann Nickel zusammengeschmolzen werden. Mit Antimon giebt es eine bleifarbige Legirung, mit Zink eine weiſse und spröde Masse, die einen Bestandtheil des Packfongs der Chinesen ausmacht. Die Verbindung von Zinn mit Nickel ist weiſs und spröde, und kann bei einer sehr hohen Temperatur entzündet werden. Nickel und Eisen, so wie Nickel und Kobalt, lassen sich zusammenschmelzen; aber alle Legirungen des Nickels sind wenig bekannt und mit vielen Metallen hat man nicht einmal versucht es zusammenzuschmelzen. Mit Quecksilber hat man wenigstens bis jetzt das Nickel nicht verbinden können. Die am meisten angewandte Legirung von Nickel ist eine Mischung von Kupfer, Zinn und Zink mit Nickel, die unter dem Namen Packfong oder Tutenag lange in China bekannt gewesen ist. Sie ist weiſs von Farbe, die sich bei einem geringeren Gehalt an Nickel etwas ins Gelbe zieht, ist geschmeidig, kann zu gegossenen Arbeiten, als zu Leuchtern, Beschlägen auf Pferdegeschirren, Waffen u. s. w., angewendet werden, bei welchen es die gewöhnlichen Bronzarbeiten, sowohl durch seine Dauerhaftigkeit als durch die Gleichheit der Farbe, übertrifft, wodurch es ein tägliches Scheuern vertragen kann, da im Gegentheil die Versilberung, ohne abgenutzt zu werden, nicht oft gereinigt werden darf. Späteren Nachrichten zufolge giebt es in China zwei Arten von dieser Legirung. Die eine ist von weiſser Farbe, enthält mehr Nickel, steht hoch im Preise und darf nicht aus dem Lande geführt werden. Die andere ist gelblich und wird als Handelswaare in groſser Menge aus China aus-

geführt. Gahn, welcher nickelhaltigen Schwefelkies in der Gegend von Fahlun fand, hat darauf eine Fabrication von Packfong gegründet, die noch fortgesetzt wird. Wenn ich mich nicht irre, so hat auch Gahn zuerst entdeckt, daſs die Geschmeidigkeit des weiſsen chinesischen Metalls von dem Nickelgehalte herrührt.

Nickelsalze.

Wenn Bucholz's Versuche, salzsaures Nickeloxydul hervorzubringen, durch künftige Untersuchungen bestätigt werden sollten, so hat das Nickel zwei Reihen von Salzen. Wir kennen bis jetzt bloſs seine Oxydsalze, dessen allgemeine Charaktere sind: eine grüne oder gelbgrüne Farbe, ein süſslicher, nachher metallischer Geschmack, daſs sie von Blutlauge mit grünlichhellgelber, von Hydrothionalkali mit schwarzer Farbe niedergeschlagen werden, und daſs aus den Salzen, welche mit den stärkeren Säuren gebildet werden, mit Schwefelwasserstoffgas kein Niederschlag erfolgt. Nach Tupputi's Versuchen wird das Nickel metallisch von keinem anderen Metall niedergeschlagen; aber Zink fällt einen Theil davon als ein grünes Oxydhydrat nieder, wenn die Luft Zutritt hat.

Schwefelsaures Nickeloxyd wird erhalten, sowohl wenn das Metall durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, als auch wenn man das Oxyd in dieser Säure auflöst. Die concentrirte Schwefelsäure löst sogar beim Kochen wenig oder gar nichts von diesem Metall auf. Die Auflösung schieſst nach dem Abdampfen in smaragdgrüne Krystalle an. Dieses Salz wird in dem Dreifachen seines Gewichts Wasser von $+10°$ aufgelöst. In trockener Luft verwittert es zu einem weiſsen Mehl. Es wird weder von Alkohol noch von Aether aufgelöst. Es enthält, nach Tupputi, 45 Th. Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt 7 Mal so groſs als der des Nickeloxyds ist. Basisches schwefelsaures Nickeloxyd erhält man, wenn das neutrale Salz mit Alkali gefällt wird, welches nicht in Ueberschuſs zugesetzt werden darf. Es bildet ein grünes, unauflösliches Pulver. Nach Tup-

puti wird dasselbe basische Salz gebildet, wenn man das neutrale Salz gelinde glüht. Wasser löst dann eine geringe Menge davon auf, und die Auflösung reagirt, so wie die basischen Bleisalze, alkalisch. Salpetersaures Nickeloxyd schiefst in blaugrüne Krystalle an, wird in 2 Th. kaltem Wasser aufgelöst, auch von Alkohol aufgenommen, verwittert in trockener Luft und zerfliefst bei feuchter Witterung. Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt, giebt erst ein gelbgrünes, basisches Salz, und darauf, wenn die Hitze in offenen Gefäfsen vermehrt wird, Superoxyd, welches durch stärkeres Glühen wieder zersetzt wird und darin von beinahe $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des krystallisirten Salzes am Oxyd zurückläfst. Salzsaures Nickeloxyd wird sowohl durch Auflösung des Metalls in kochender Salzsäure, als auch wenn das Oxyd in dieser Säure aufgelöst wird, erhalten. Das Salz schiefst in smaragdgrüne Krystalle an, welche verwittern oder zerfliefsen, je nachdem die Luft trocken oder feucht ist. In Alkohol wird es nur langsam aufgelöst. In einer höheren Temperatur verliert es sein Krystallwasser und wird gelb. Man entdeckt darin leicht einen Kobaltgehalt, wenn man damit auf einem Papier schreibt und die getrocknete Schrift gelinde erhitzt, die bei reinem Salze eine gelbe Farbe bekommt, aber von dem geringsten Kobaltgehalt einen Stich ins Grüne erhält. Bei anfangendem Glühen sublimirt es sich zu einem goldgelben, glänzenden, schuppigen Salze, worin Bucholz eine niedrige Oxydationsstufe des Nickels vermuthet hat. Entwickelung von oxydirter Salzsäure beim Erhitzen der Masse scheint dafür zu sprechen; aber die Eigenschaft des Sublimats, nachdem es einige Tage der Einwirkung der Luft ausgesetzt war, zur grünen, klaren Flüssigkeit zu zerfliefsen, scheint das Gegentheil anzudeuten. Die Salzsäure giebt mit dem Nickeloxyd, so wie die vorhergehenden Säuren, ein schweraufüsliches, basisches Salz, welches auf geröthetem Lackmuspapier die blaue Farbe wiederherstellt. Phosphorsaures Nickeloxyd erhält man am besten durch doppelte Zersetzung, aber es kann auch gebildet werden, wenn

das Nickel durch Kochen in verdünnter Phosphorsäure aufgelöst wird. Dieses Salz hat eine hellgrüne Farbe und wird als ein Pulver niedergeschlagen, welches sich in dieser Säure auflöst. Kohlensaures Nickeloxyd ist ein äpfelgrünes Pulver, welches in einem Ueberschufs des Fällungsmittels aufgelöst wird. Bei dem Glühen wird es zersetzt, giebt in verschlossenen Gefäfsen Oxyd, und in offenen, wenn es nicht zu strenge erhitzt wird, Superoxyd. Das geglühete Nickeloxyd soll, nach Proust, allmählig aus der Luft Kohlensäure und Wasser aufnehmen, wobei es seine graue Farbe in eine grüne verändert. Nach Berthiers Versuchen giebt es zwei Verbindungen von Nickeloxyd mit Kohlensäure. Wenn eine Nickelauflösung mit einem mit Kohlensäure vollkommen gesättigten Alkali niedergeschlagen wird, so bekommt man einen hellgrünen Niederschlag, der im Sonnenlicht zum leichten Pulver zerfällt. Die andere Verbindung hingegen erhält man von gewöhnlichem kohlensauren Alkali, sie ist äpfelgrün und wird im Sonnenlicht nicht verändert. Aus den Analysen, die er angestellt hat, erhellt, dafs sie beide Wasser enthalten, aber dafs sie wahrscheinlich Verbindungen von kohlensaurem Nickeloxyd mit Nickelhydrat sind, so wie es mit den Kupfer- und Zinkoxyden der Fall ist. Flufssaures Nickeloxyd ist auflöslich und schiefst in smaragdgrüne Krystalle an. Boraxsaures Nickeloxyd ist ein unauflösliches, blafsgrünes Pulver, welches in Säuren aufgelöst wird und in Feuer zu einem hyazinthfarbigen Glase schmilzt. Selensaures Nickeloxyd ist ein unauflöslicher, blafs-äpfelgrüner Niederschlag. Das saure Salz ist auflöslich und trocknet zu einer durchsichtigen, gummiähnlichen Masse ein. Arseniksaures Nickeloxyd ist ein blafsgrünes, unauflösliches Pulver, welches in einem Ueberschufs von Säure aufgelöst wird. Es verliert bei dem Glühen sein Krystallwasser, nimmt auf kurze Zeit eine Hyazinthfarbe und endlich eine hellgelbe Farbe an. Nach Berthier ist das durch doppelte Zersetzung niedergeschlagene Salz immer basisch und enthält die Säure mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Base gesättigt, als es im neutralen

Salze aufnehmen sollte. Es kommt als ein helles, grünliches Pulver im Mineralreiche vor, welches Wasser enthält, dessen Sauerstoffgehalt 9 Mal so groſs als der des Nickeloxyds ist. Arsenichtsaures Nickeloxyd gleicht dem vorhergehenden dem Ansehen nach, aber es wird bei dem Glühen erst schwarz, darauf wird arsenichte Säure sublimirt, und es bleibt basisches arseniksaures Nickeloxyd mit hellgrüner Farbe zurück. Molybdänsaures Nickeloxyd ist ein hellgrünes, in kochendem Wasser auflösliches Pulver. Chromsaures Nikkeloxyd giebt ein rothes, zerflieſsendes Salz, welches bei dem Eintrocknen Zeichen von federähnlichen Krystallen giebt. Die Alkalien scheinen aus seiner Auflösung eine basische, rothgelbe, unauflösliche Verbindung zu fällen, die auch erhalten wird, wenn das auflösliche Salz mit einem Ueberschuſs von kohlensaurem Nickeloxyd digerirt wird. Antimonsaures und tellursaures Nickeloxyd sind beide blaſsgrün, beinahe weiſs und unauflöslich. Essigsaures Nickeloxyd schieſst in grüne Krystalle an, hat einen süſslichen Geschmack, wird in 6 Theilen kaltem Wasser, aber nicht in Alkohol aufgelöst, und verwittert etwas an der Luft. Kleesaures Nikkeloxyd ist ein unauflösliches, hellgrünes Pulver, welches in überschüssiger Kleesäure nicht aufgelöst wird. Die Kleesäure schlägt es aus allen neutralen Nickelauflösungen nieder. Es giebt, wenn es in Destillationsgefäſsen erhitzt wird, metallisches Nickel, und es entweicht kohlensaures Gas. Weinsteinsaures Nickeloxyd gleicht dem Vorhergehenden dem Ansehen nach. Es wird in einem Ueberschuſs von Weinsteinsäure aufgelöst. Citronensaures Nickeloxyd gleicht dem Ansehen und den Eigenschaften nach dem weinsteinsauren. Benzoësaures Nickeloxyd ist auflöslich und schieſst in blaſsgrüne, blätterige Krystalle an, die sowohl in Wasser als in Alkohol leicht aufgelöst werden und in der Luft verwittern. Bernsteinsaures Nickeloxyd schieſst in kleine, klare, äpfelgrüne, in Wasser schwerauflösliche Krystalle an. Ameisensaures Nickeloxyd schieſst in dünne,

lange, grüne Krystalle an, die sich schwer auflösen lassen. Nickelcyan oder blausaures Nickeloxyd wird als ein hellgelbes Pulver, welches einen Stich ins Grüne hat, niedergeschlagen; es wird sogleich nach dem Fällen von kaustischem Ammoniak mit einer schmutzigen Rosenfarbe niedergeschlagen, aber es fällt nach einer Weile in seidenglänzenden, gelblich-rosenfarbigen Krystallschuppen nieder. Galläpfelauflösung giebt in einer Auflösung von reinem Nickeloxyd einen weiſsen Niederschlag, welcher sogleich wieder aufgelöst und hierauf durch kaustisches Ammoniak mit dunkelgelber Farbe niedergeschlagen wird.

Doppelsalze.

Das Nickel giebt, leichter als die meisten andern Metalle, eine Menge Salze mit doppelter Base, wobei es sich besonders mit Kali, mit Zinkoxyd und mit Ammoniak verbindet, mit welchem letzteren es sowohl neutrale als auch basische Salze mit beinahe allen Säuren bildet. Ich werde diejenigen, welche man untersucht hat, erwähnen.

Schwefelsäure, Nickeloxyd und Kali schieſsen in hell-smaragdgrüne Krystalle an, die nicht an der Luft verändert werden und die zur völligen Auflösung 9 Th. kaltes Wasser erfordern. Sie enthalten Krystallwasser, dessen Sauerstoff 6 Mal so groſs als der in jeder der Basen ist, und der Sauerstoff der beiden Basen ist gleich. Kleesäure, Kali und Nickeloxyd geben ein auflösliches Salz, welches in grüne prismatische Krystalle anschieſst. Man erhält das Salz, wenn kleesaures Nickeloxyd in kleesaurem Kali aufgelöst, oder wenn saures kleesaures Kali mit Nickeloxyd gesättigt wird. Schwefelsäure, Ammoniak und Nickeloxyd schieſsen in hellgrüne Krystalle an. Es löst sich in ungefähr 1 ½ Mal so viel kalten Wassers auf. Durch Glühen wird es zersetzt. Salpetersäure, Ammoniak und Nickeloxyd schieſsen in grüne Prismen an und lösen sich in 3 Mal ihres Gewichts Wasser auf. Phosphorsäure, Ammoniak und Nickeloxyd werden erhalten, wenn frisch gefälltes phosphorsaures Nickeloxyd mit phosphorsaurem Ammoniak digerirt wird;

sie sind in Wasser unauflöslich. Kleesäure, Ammoniak und Nickeloxyd geben ein in Wasser unauflösliches Doppelsalz, welches von kaustischem Ammoniak mit grüner Farbe aufgelöst und bei dem Abdampfen des Ammoniaks wieder daraus niedergeschlagen wird. Kohlensäure, Ammoniak und Nickeloxyd geben ein in Wasser auflösliches Salz, welches bei dem freiwilligen Verdunsten des Wassers als eine krystallinische Rinde an den Wänden des Gefäſses anschieſst. — Alle Nickelsalze werden in kaustischem Ammoniak mit blauer Farbe aufgelöst, und wenn sie auf flachen Gefäſsen bei einer nicht zu hohen Temperatur schnell abgedampft werden, so verfliegt der Ueberschuſs des Ammoniaks und es setzt sich ein grünes, basisches Doppelsalz aus der Flüssigkeit ab. Hiervon macht jedoch die Auflösung von kohlensaurem Nickeloxyd in Ammoniak eine Ausnahme, weil es, nach Tupputi's Versuchen, bei der Abdampfung nur Oxydhydrat giebt. Schwefelsäure, Zinkoxyd und Nickeloxyd erhält man, wenn das Nickelsalz mit Zinkoxyd digerirt wird, wobei sich Nickeloxyd niederschlägt und Zink mit Entwickelung von Wasserstoff aufgelöst wird, bis sich das Doppelsalz gebildet hat, wonach das Zink nicht mehr darauf einwirkt. Die geseihete und abgedampfte Auflösung schieſst in hellgrüne Krystalle an, die der Form nach denen von schwefelsaurem Nickeloxyd gleichen und die in der Luft zu einem weiſsen Pulver verwittern.

Das Nickelmetall ist bis jetzt wenig in den Künsten angewandt worden; seine einzige Anwendung ist zur Bereitung von Packfong gewesen. Tupputi hat die Wirkung der Nickelsalze auf lebendige Hunde versucht und fand, daſs sie heftiges Erbrechen mit convulsivischen Anfällen erregen, jedoch ohne daſs das Thier davon getödtet wurde.

14. Kobalt. (*Cobaltum.*)

Kobalt kommt im Mineralreich mit Arsenik und Schwefel verbunden vor, und hat dann den Namen

Glanzkobalt, bisweilen auch mit Arsenik und Eisen, und wird dann Speisekobalt genannt; man trifft es auch dann und wann als Oxyd und als arseniksaures, und höchst selten als schwefelsaures Kobaltoxyd, an. Das am meisten gesuchte Kobalterz ist der bei Tunaberg in Södermanland vorkommende Glanzkobalt.

Die Erze dieses Metalls sind schon früh benutzt worden, um dem Glase eine blaue Farbe zu geben. Ein Glasarbeiter, Namens Schurer, soll es im Jahr 1540 zuerst dazu angewandt haben. Das Metall selbst wurde im Jahr 1733 von einem schwedischen Chemiker, Namens Brandt, entdeckt. Den Namen Kobalt hat es von Kobolt, Cobolus, erhalten, welcher von den abergläubischen Arbeitern des Mittelalters als ein böser Berggeist angesehen war, und es scheint, daſs sie diesen Erzen deswegen einen solchen Namen gegeben haben, weil, als sie in den Bergwerken vorfielen, ihr versprechendes Ansehen die Hoffnung der Arbeiter täuschte. In späteren Zeiten, da sie zum Färben von Glas und Porzellan in Menge verbraucht wurden, sind die Kobaltgruben mit groſsem Gewinn betrieben worden.

Da dieses Metall selbst in metallischer Form nicht angewandt wird, so geschieht seine Reduction auch niemals im Groſsen, sondern es wird zu den Versuchen der Chemiker von ihnen selbst bereitet, und es ist eine sehr schwere Sache, ein völlig reines Kobaltmetall zu erhalten. Im Ganzen folgt man bei dem Ausbringen des Kobalts ganz denselben Prozessen, welche für das Nickel vorgeschrieben sind. Sowohl das Arsenik, als auch andere fremde Metalle, werden nach den bei dem ebengenannten Metall gegebenen Vorschriften abgeschieden, bis das Kobalt und das Nickel allein zurückbleiben. Sie begleiten einander so ohne Ausnahme, daſs meines Wissens keins derselben gefunden worden ist, welches nicht eine Spur vom anderen enthalten hatte.

Um das Kobalt von Nickel zu befreien, bedient man sich am liebsten einer von Laugier erfundenen Reinigungsmethode. Die Oxyde werden mit kohlensaurem Kali

oder Natron gefällt, mit Wasser wohl gewaschen und zu ihrer vollen Sättigung mit Kleesäure übergossen. Ueberschüssige Säure löst keins davon auf. Die Flüssigkeit wird abgegossen, und die kleesauren Salze werden in kaustischem Ammoniak aufgelöst, worauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und in einem Abdampfungsgefäſse sich selbst überlassen wird. Das Ammoniak verfliegt dann und das Nickelsalz wird als ein grünes Pulver niedergeschlagen, während das Kobaltsalz in der Flüssigkeit aufgelöst zurückbleibt. Man gieſst die klare Auflösung in ein anderes Gefäſs ab, wo sie noch 24 Stunden gelassen wird, und wenn sich kein Nickelsalz mehr abgesetzt hat, dampft man es zur Trockne ab. Sie ist jetzt nickelfrei, aber das niedergeschlagene Nickelsalz ist nicht von Kobalt befreit, es muſs noch ein oder mehrere Male auf gleiche Art mit Ammoniak behandeit werden, um den letzten Gehalt von Kobalt zu entfernen. — Hat man sich hingegen der Methode von Phillips bedient, um Nickel von Kobalt abzuscheiden (S. 523.), so erhält man, nach Ausfällung des Nickels mit kaustischem Kali, das Kobalt in der ammoniakalischen Flüssigkeit aufgelöst. Die Flüssigkeit wird abgedampft, wobei sich das Kobaltoxyd höher oxydirt und als ein braunes Pulver niederfällt.

Das Kobaltoxyd wird nicht, so wie das Nickeloxyd, in einer höheren Temperatur ohne Zusatz reducirt, und um dabei einem Ueberschuſs von Kohlenstoff vom Reductionsmittel zu entgehen, bedient man sich am liebsten des kleesauren Kobalts, welches bei einer höheren Temperatur zu kohlensaurem Gas und Kobaltmetall reducirt wird, bedeckt dieses mit metallfreiem Glaspulver und schmelzt es in einem verkitteten Tiegel, so wie ich es bei der Reduction des Nickels erwähnt habe.

Man hat die Eigenschaften des Kobalt in dem Zustande von Reinheit, welche es durch die vorhergehende Operationsmethoden erhält, noch nicht untersucht. Das nach den älteren Bereitungsmethoden durch Reduction mit Oel oder Kohlenpulver erhaltene und gewiſs nicht nickelfreie Kobalt, hat eine graue Farbe mit einem Stich ins Rothe,

ist

ist spröde, aber soll in der Rothglühhitze ein Wenig geschmeidig sein; ist ziemlich strengflüssig, fordert zum Schmelzen 130° nach Wedgewood's Pyrometer, und schieſst bei dem Abkühlen in unregelmäſsige Prismen an, welche sich zeigen, wenn man, nachdem das Metall erstarrt ist, das in der Mitte zurückbleibende ausgieſst. Es ist bei keiner bekannten Temperatur flüchtig. Sein eigenthümliches Gewicht wird verschieden angegeben: von Bergman und von französischen Chemikern zu 7,7, von Tassaert zu 8,538, und von Lampadius zu 8,7. Auch in seinem eisenfreien Zustande wird es vom Magnet angezogen; verliert aber diese Eigenschaft durch einen sehr geringen Gehalt von Arsenik. Durch Streichen mit einem Magnet kann es eine schwache magnetische Kraft annehmen und behalten.

Das Kobalt wird weder von Luft noch von Wasser angegriffen, aber bei dem Rothglühen oxydirt es sich langsam, und bei einer sehr hohen Temperatur entzündet es sich und brennt mit einer rothen Flamme. Von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wird es nur langsam und erst mit Hülfe der Wärme aufgelöst, wobei Wasserstoffgas sich entwickelt.

Das Kobalt scheint drei Oxydationsstufen zu haben, Oxyd, Superoxyd und eine Säure. *a)* Das Oxyd wird erhalten, sowohl wenn das Kobalt in offener Luft strenge geglüht, als auch wenn es in Salpetersäure oder kochender Salzsäure aufgelöst wird. Das durch Glühen des kohlensauren Salzes erhaltene Oxyd ist grünlichgrau, und das durch Verbrennen des Metalls bereitete blau oder blaugrau. Durch kaustisches Kali aus seiner Auflösung in Säuren niedergeschlagen, ist es von schöner blauer Farbe, und wenn der Niederschlag eine Weile gekocht wird, so wird es nach und nach violett und bisweilen schmutzigroth. Nach Proust's Untersuchung ist dieser schmutzigrothe Niederschlag das Hydrat des Oxyds, giebt, wenn es in einer Retorte geglüht wird, Wasser, und läſst das Oxyd mit seiner graugrünen Farbe zurück. Läſst man das mit kaustischem Alkali niedergeschlagene Oxyd in freier Luft

stehen, so färbt es sich allmählig schmutzig-grün, und behält bei dem Trocknen diese Farbe, wenn es vor dem Trocknen nicht erhitzt wird. Das blaue Oxyd ist dieser Veränderung schneller unterworfen, als das Hydrat, welches durch schnelles Trocknen meistens unverändert erhalten werden kann, und welches nach dem Trocknen vollkommen unverändert bleibt. Dasselbe grüne Oxyd wird erhalten, wenn man in kaltem, lufthaltigem Wasser, wozu man ein Wenig kaustisches Kali gemischt hat, eine Auflösung von Kobalt gieſst; aber es entsteht nicht, wenn das Wasser vorher durch Kochen von Luft befreit war; es scheidet sich dann nur blaues Oxyd aus. Proust hat gezeigt, daſs es eine Verbindung von Oxyd mit Superoxyd ist, weil es, mit Essig behandelt, mit einem Rückstande von Superoxyd aufgelöst wird.

Das Kobaltoxyd wird bei dem Schmelzen mit Glasflüssen von diesen aufgelöst, welchen es eine im Tageslicht blaue und im Kerzenlicht violette Farbe mittheilt, die, wenn man das Kobaltoxyd sehr verdünnt, röthlich wird, und es ist dabei eine so geringe Quantität nöthig, um das Glas zu färben, daſs gewiſs kein färbender Stoff so viel Intensität wie dieser besitzt. Bei einem zu groſsem Zusatz erscheint das Glas schwarz. Schmilzt man Borax mit Kobaltoxyd zusammen und löst darauf die Glasmasse in einem verschlossenen Gefäſse in Wasser auf, so bleibt das Oxyd als eine blaue, voluminöse Masse zurück. Erhitzt man das Oxyd mit Boraxglas auf einem Porzellanscherben, so wird es stärker oxydirt, und man erhält eine schwarze Masse, die mit Manganoxyd gemischt in der Emaillenmalerei als schwarze Farbe benutzt wird. Bei verstärktem Rothglühen wird es wieder zu blauem Glase reducirt. Mit den Alkalien und vielleicht auch mit den Erden verbindet sich das Kobaltoxyd. In kaustischem Kali wird es bei dem Schmelzen mit blauer Farbe aufgelöst; die Auflösung wird sowohl von Wasser, als auch in freier Luft zersetzt; im ersten Fall wird Oxyd und in letzterem Superoxyd abgeschieden. Sowohl in kaustischem als auch in kohlensaurem Ammoniak wird das Kobaltoxyd mit ro-

ther Farbe aufgelöst, und wird von kaustischem Alkali daraus nicht niedergeschlagen. Es ist wahrscheinlich, dafs das Kobaltoxyd, so wie das Nickeloxyd, auch zu anderen Salzbasen Verwandtschaft hat, und dafs das Ammoniak es nicht aus diesen Verbindungen vollkommen aufzunehmen vermag. Von diesen sind besonders die Verbindungen des Kobaltoxyds mit Talkerde, Thonerde und Zinkoxyd merkwürdig. Wenn Talkerde mit salpetersaurem Kobaltoxyd übergossen, getrocknet und geglüht wird, so erhält es eine schwache rosenrothe Farbe, die jedoch so ausgezeichnet ist, dafs man bei Löthrohrproben die Anwesenheit der Talkerde in Mineralien erkennt, die nicht Metalloxyde oder Thonerde enthalten, wenn das Mineral mit Wasser zum Pulver gerieben und ein Tropfen der Mischung auf die Kohle getröpfelt und eingetrocknet wird, wonach man ein Wenig salpetersaures Kobaltoxyd zusetzt, eintrocknet und aufs Neue starkglüht. Die Masse wird dann nach dem Abkühlen mehr oder weniger, aber immer schwachroth, je nachdem sie mehr oder weniger Talkerde enthielt. Läfst sie sich schmelzen, so wird die rothe Farbe noch stärker. Die Verbindung des Kobaltoxyds mit Thonerde wird erhalten, wenn ein eisenfreies Thonerdesalz, z. B. römischer Alaun, mit völlig reiner Kobaltauflösung gemischt und mit Alkali niedergeschlagen wird, wonach man den Niederschlag gut aussüfst, trocknet und stark glüht. Man erhält dann ein schönes blaues Pulver, welches an Reinheit der Farbe mit Ultramarin verglichen werden kann, und welches durch verschiedene Zusätze von Kobalt von einer höheren oder tieferen Farbe erhalten werden kann. Aber zur Vollkommenheit der Farbe ist eine völlige Abwesenheit von Eisen und Nickel nöthig. Man kann es auch bekommen, wenn schon niedergeschlagene Thonerde mit salpetersaurem Kobaltoxyd übergossen, eingetrocknet und geglüht wird. Es kann auf eben angeführte Art zum Erkennen der Thonerde vor dem Löthrohr und zur Entdeckung der Anwesenheit dieser Erde in Mineralien, die nicht Metalloxyde enthalten, angewandt werden. Die gebrannte Masse wird davon blau, man mufs sich aber hü-

ten, daſs sie nicht schmilzt, denn das Geschmolzene wird blau, wenn auch keine Thonerde darin enthalten sein sollte. Diese blaue Farbe, so wie die Anwendung des Kobaltoxyds als Reagens vor dem Löthrohr, wurde von Gahn entdeckt. Die Farbe kann bei Tageslicht als Ultramarin angewandt werden, aber bei Feuerlicht hat sie, wie alles Kobaltblau, eine violette Farbe. Die Verbindung mit Zinkoxyd bekommt man auf gleiche Art, wie die mit Thonerde, wenn man statt des Thonerdesalzes ein eisenfreies Zinksalz wählt. Die geglühete Verbindung ist grün. Sie hat den Namen Rinmans grüne Farbe erhalten, nach Rinman, welcher sie entdeckte; aber die Schönheit der Farbe entspricht nicht ihrer Kostbarkeit, sie ist also nie in Gebrauch gekommen. Die Zusammensetzung des Kobaltoxyds kommt, nach Rothoffs Analyse, derjenigen des Nickeloxyds so nahe, daſs man sie wohl als von ganz gleicher Zusammensetzung halten könnte. 100 Th. Kobalt nehmen 27,097 Th. Sauerstoff auf. Das Oxyd besteht aus 78,62 Th. Metall und 21,32 Th. Sauerstoff.

b) Das Superoxyd bekommt man, wenn das neugefällte Oxyd bei einer erhöheten Temperatur dem Zutritt der Luft ausgesetzt, oder wenn es mit einer Auflösung von oxydirt salzsaurem Kalk geschüttelt wird. Es nimmt dabei eine braune und endlich eine schwarze Farbe an. Gepulvert zeigt es eine Umbrafarbe. Es kommt bisweilen als Mineral vor. Bei dunkelem Rothglühen wird es mit Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt und giebt Oxyd. Es wird in anderen Säuren als Salzsäure nicht aufgelöst, und diese Säure reducirt es, unter Entwickelung von Salzsäure-Superoxydul oder Chlor, zum Oxyd. Dieses Superoxyd wird auch erhalten, wenn man salpetersaures Kobaltoxyd bis zum Zerlegen der Säure erhitzt, wobei das Superoxyd nach und nach gebildet wird. Digerirt man es mit kaustischem Ammoniak, so wird es aufgelöst, wobei ein Theil des Ammoniaks zersetzt und Stickstoffgas entwickelt wird. Nach Rothoffs Analyse enthält das Superoxyd 29,03 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen darin 40,68 Th. Sauerstoff, d. i. $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff als im Oxyd, auf.

c) Kobaltsäure. Wenn ein Kobaltsalz in verschlossenen Gefäſsen mit kaustischem Ammoniak übergossen wird, so löset sich ein Theil des Oxyds im Ammoniak auf, und ein anderer Theil wird als ein blaues Pulver zurückgelassen. Die Auflösung enthält ein Doppelsalz des Oxyds. Kommt aber die Luft hinzu, so löset sich das Oxyd nach und nach auf, indem es sich höher oxydirt, und die Flüssigkeit nimmt eine dunklere Farbe an. Bedient man sich dazu des salpetersauren Kobaltoxyds, so kann man ein krystallisirtes ammoniakalisches Salz bekommen, welches eine Verbindung von salpetersaurem mit kobaltsaurem Ammoniak zu sein scheint. Bis jetzt ist die Kobaltsäure nicht weiter bekannt; wir verdanken L. Gmelins Beobachtungen das Wenige, was wir davon wissen, obwohl schon im Jahre 1797 Bregnatelli fälschlich glaubte, diese Säure entdeckt zu haben, und Fiedler im Jahre 1801 bestimmt die ebengesuchte Verbindung mit Salpetersäure und Ammoniak als Kobaltsäure enthaltend angab. Auch Pfaff hatte zu beweisen versucht, daſs das Kobaltoxyd in der ammoniakalischen Auflösung sich höher oxydire.

Kobalt verbindet sich leicht mit Schwefel, wenn Schwefel auf das geglühete Metall gestreut wird. Die Verbindung geschieht mit den Erscheinungen des Verbrennens, und das neugebildete Schwefelkobalt schmilzt bei der dabei entwickelten Hitze. Es ist graugelb von Farbe, metallischglänzend und krystallinisch. Man erhält diese Verbindung auch, wenn Kobaltoxyd mit Schwefel geglüht wird. Das Kobaltmetall wird im Schmelzen von Schwefelalkali aufgelöst. Auf dem nassen Wege bekommt man Schwefelkobalt, wenn ein neutrales Kobaltsalz durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird, wobei die Fällung fortfährt, bis das Salz einen gewissen Ueberschuſs von Säure erhält. Wenn man daher freie Säure zusetzt, wird nichts vom Kobalt niedergeschlagen, und man scheidet es auf diese Art von Metallen ab, die von Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen niedergeschlagen werden. Aus essigsaurem Kobalt wird der gröſste Theil des

Metallgehalts niedergeschlagen, wenn die Auflösung verdünnt ist. Man erhält es auch, wenn Kobaltsalze mit Hydrothionalkali gemischt werden, wobei ein schwarzer Niederschlag sich bildet, welcher in Hydrothionammoniak nicht aufgelöst wird, aber welcher in Hydrothionkali auflöslich sein soll. Schwefelkobalt besteht aus 64,64 Th. Kobalt und 35,36 Th. Schwefel, oder 100 Th. Kobalt nehmen 54,5 Th. Schwefel auf. Arfvedson hat gefunden, daſs, wenn Wasserstoffgas über glühendes schwefelsaures Kobaltoxyd geleitet wird, dieses Salz sich zersetzt; es entstehen schweflichtsaures Gas und Wasser, und die geglühete Masse hinterläſst eine Verbindung von Kobaltoxyd und Schwefelkobalt, auf welche das Wasserstoffgas nicht weiter einwirkt. Das Kobalt ist in diesem Oxysulphuretum zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel gleich vertheilt. — Säuren lösen das Kobaltoxyd daraus mit Hinterlassung des Schwefelkobalts, welches nur von starker Salzsäure und zwar langsam angegriffen wird, auf. Wenn über dieses Oxysulphuretum Schwefelwasserstoff geleitet wurde, entstand eine höhere Schwefelungsstufe des Kobalts, welche nicht ganz $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Schwefel als die gewöhnliche enthielt, und die Arfvedson nicht weiter untersucht hat.

Phosphorkobalt wird auf gewöhnliche Art erhalten. Es ist leichtflüssig, blauweiſs, spröde und läuft in der Luft an. Es soll $\frac{1}{13}$ Phosphor enthalten.

Selen verbindet sich mit Kobalt unter Feuererscheinung und schmilzt zu einer dunkelgrauen, metallischglänzenden, im Bruch blätterigen Masse. Mit Arsenik verbindet sich das Kobalt leicht. Diese Verbindung kommt als Mineral vor und macht einen Theil des gewöhnlichen Kobalterzes aus. Bei der Destillation in verschlossenen Gefäſsen wird es zersetzt, wobei sich ein Theil des Arseniks sublimirt und ein weniger arsenikhaltiges Kobalt zurückbleibt. Es schmilzt bei einer höheren Temperatur zur weiſsen, spröden, gar nicht magnetischen Masse. Das unter dem Namen Glanzkobalt vorkommende Kobalterz, ist eine Verbindung von Kobalt mit Schwefel und Arsenik

in einem solchen Verhältnisse, daſs ein jedes der letzteren für sich, wenn sie in Säuren verwandelt werden, mit dem Oxyd des ganzen Kobaltgehalts ein neutrales Salz bilden würden. Mit Antimon giebt Kobalt eine spröde Legirung. Die Verbindungen des Kobalts mit den edlen Metallen habe ich schon erwähnt. Mit Quecksilber kann es nicht unmittelbar verbunden werden, und man kennt kein Kobaltamalgama. Mit Zink verbindet es sich sehr schwer; einige Chemiker behaupten, daſs sie sich nicht verbinden können. Mit Zinn giebt es eine blauweiſse, etwas geschmeidige Mischung. Mit Wismuth hat man es nicht verbinden können. Auch mit Blei verbindet es sich schwer, und beide Metalle liegen nach dem Zusammenschmelzen in zwei verschiedenen Königen, welche jedoch eine kleine Beimischung von einander haben. L. Gmelin behauptet, daſs er sie in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen hat, dadurch, daſs er Scheiben von Blei in einen Tiegel legte, diese mit Kobalt und dann mit Kohlen bestreute. Die Mischungen besitzen die Charaktere des vorwaltenden Metalls, obgleich sie immer wenig geschmeidig, und härter als Blei sind.

Kobaltsalze.

Diese Salze zeichnen sich durch eine rothe oder rothbraune Farbe aus. Die auflöslichen haben einen zusammenziehenden, wenig metallischen Geschmack, werden von Hydrothionalkali mit schwarzer, von kaustischem Alkali mit blauer oder grüner, von Blutlauge mit graugrüner, und von kohlensaurem Alkali mit hellrother Farbe niedergeschlagen. Zink schlägt das Kobalt daraus nicht metallisch nieder.

Schwefelsaures Kobaltoxyd erhält man sowohl wenn Kobaltpulver in kochender, concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, als wenn das Oxyd mit verdünnter Schwefelsäure digerirt wird. Die Auflösung des Salzes ist roth; es krystallisirt nach dem Abdampfen in rothen Krystallen. In 24 Th. kalten Wassers ist es auflöslich, aber es löst sich nicht in Alkohol auf. Es verwittert an der Luft, ver-

liert in der Wärme sein Krystallwasser, und wird dann rosenroth. Bei strengem und lange fortgesetztem Glühen wird es zersetzt und giebt ein schwarzblaues Oxyd. Nach Mitscherlich's Versuchen enthält es 43,92 pC. Krystallwasser, dessen Sauerstoff 6 Mal so viel als in der Base beträgt. Basisches schwefelsaures Kobaltoxyd bekommt man, wenn das neutrale Salz mit einer Quantität kaustischem Alkali gemischt wird, die den ganzen Kobaltgehalt nicht niederschlagen kann. Es ist in Wasser unauflöslich und von fleischrother Farbe. Es soll als Mineral vorkommen. Salpetersaures Kobaltoxyd giebt eine rosenrothe Auflösung, und schiefst in kleine, rothe, prismatische Krystalle, die aus der Luft Feuchtigkeit aufnehmen, nur langsam an. Die Krystalle schmelzen in der Wärme in ihrem Krystallwasser. Bei fortgesetztem Abdampfen wird das Salz zerlegt, und es setzt sich Superoxyd ab. Salzsaures Kobaltoxyd bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas, wenn Kobalt mit concentrirter Salzsäure gekocht wird; man erhält es ebenfalls, wenn Kobaltoxyd in verdünnter Salzsäure aufgelöst, oder wenn das Superoxyd mit derselben Säure digerirt wird, wobei Salzsäure-Superoxydul oder Chlor sich entwickelt. Die Auflösung ist roth; aber wenn sie einen grofsen Ueberschufs von Säure enthält, oder wenn sie im concentrirten Zustande erwärmt wird, so bekommt sie eine blaue Farbe. Gewöhnlich nimmt sie dann eine grüne Farbe an, aber dieses beweist, dafs sie Nickeloxyd oder Eisenoxyd enthält. Das Salz schiefst in kleine, granatrothe Krystalle an, die an der Luft unverändert bleiben. Sie schmelzen in ihrem Krystallwasser und werden in Alkohol aufgelöst. Dampft man die Auflösung so lange ab, bis sie blau wird, so krystallisirt, nach Proust, ein blaues, wasserfreies Salz daraus. Setzt man das rothe Salz einer höheren Temperatur aus, so entweicht mit dem Krystallwasser eine Portion Salzsäure, und es bleibt ein basisches Salz zurück, welches bei einer höheren Temperatur auf die Art zerlegt wird, dafs sich wasserfreies, salzsaures Kobaltoxyd sublimirt und Kobaltoxyd zurück bleibt. Das sublimirte

Salz ist bläulich, wenn es noch warm ist, aber es nimmt während des Abkühlens eine schwache rothe Farbe an. Es läſst sich fett anfühlen, ist sehr voluminös, und wird Anfangs äuſserst langsam in Wasser aufgelöst; aber der Luft ausgesetzt zieht es allmählig Krystallwasser an, wird hellroth und löst sich dann leicht auf. In diesem Fall gleicht es dem wasserfreien Alaun, dem wasserfreien schwefelsauren Eisenoxydul und mehreren ihres Krystallwassers beraubten Salzen. Die Eigenschaft des salzsauren Kobaltoxyds, wenn es Nickeloxyd oder Eisenoxyd enthält, bei dem Erwärmen grün zu werden, hat zu einer sympathetischen Dinte Veranlassung gegeben, welche im Anfange des Jahres 1700 von Waitz erfunden und später von Hellot beschrieben wurde. Man löst 1 Th. Glanzkobalt in 3 Th. Scheidewasser auf, verdünnt die Auflösung mit 24 Th. Wasser, filtrirt und mischt sie mit 1 Th. Salmiak oder Kochsalz. Wenn man mit dieser verdünnten Kobaltauflösung schreibt, werden die getrockneten Buchstaben nicht sichtbar, weil die rothe Farbe des Salzes äuſserst schwach ist; aber erwärmt man das Papier an einem Feuer oder auf einem Ofen, so kommt die Schrift mit einer schönen grünen Farbe zum Vorschein. Da das Salz während des Abkühlens an der Luft wieder Feuchtigkeit anzieht, so verschwinden die Buchstaben. Erhitzt man das Papier zu stark, so nimmt die Schrift eine schwarze Farbe an und verschwindet nicht mehr. Jedesmal, wenn die Schrift erhitzt wird, entweicht ein Wenig Salzsäure, und es bildet sich basisches Salz, dessen dunkele Farbe die Schrift nachher leserlicher macht, so daſs, wenn der Versuch oft wiederholt wurde, die Schrift mit einer braunrothen Farbe sichtbar wird, die in demselben Verhältniſs durch Erwärmen eine weniger schöne grüne Farbe bekommt. Man kann ein Landschaftsgemälde, welches den Winter vorstellt, so ausführen, daſs das Laub an den Bäumen und das Gras an der Erde mit dieser Dinte, Beeren und Blumen mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd, gelbe Blumen und Früchte mit salzsaurem Kupferoxyd, und blaue Blumen mit einer Auflösung

von eisen- und nickelfreiem essigsauren Kobaltoxyd gemacht werden. Wenn dieses Wintergemälde mit Vorsicht erwärmt wird, kommt die versteckte Vegetation allmählig zum Vorschein und es stellt den Sommer vor. Phosphorsaures Kobaltoxyd ist unauflöslich und wird in dunkelvioletten Flocken niedergeschlagen. Es wird mit einer dunkelen Weinfarbe von überschüssiger Phosphorsäure aufgelöst. Mischt man 1 Th. reines phosphorsaures Kobaltoxyd aufs genaueste mit $1\frac{1}{2}$, 2 oder 3 Th. reiner Thonerde, und erhitzt darauf das Gemenge in einem bedeckten Tiegel bis zum vollen Weiſsglühen, so erhält man eine blaue Farbe, die der vorherbeschriebenen gleicht und beim Tageslicht an Schönheit und Brauchbarkeit dem Ultramarin nicht nachsteht. Ihre Tiefe hängt von verschiedenen Zusätzen von Thonerde ab, die das färbende Salz verdünnt. Ein nickelfreies Kobaltsalz, eine eisenfreie Thonerde und strenge Hitze sind nöthig, um der Farbe ihre höchste Schönheit zu geben. Diese Farbe wurde von Thenard entdeckt. Jodsaures Kobaltoxyd wird mit rother Farbe in Wasser aufgelöst; ist übrigens unbekannt. Fluſsspathsaures Kobaltoxyd ist auflöslich und schieſst in kleine, rosenfarbige Krystalle an. Von Wasser wird es in ein auflösliches saures und in ein unauflösliches basisches Salz zerlegt. Boraxsaures Kobaltoxyd ist ein blaſsrothes Pulver, welches in Feuer zu einem blauen Glase schmilzt. Kohlensaures Kobaltoxyd ist ein rosenrothes Pulver, welches in einem groſsen Ueberschuſs des Fällungsmittels aufgelöst wird. Die Auflösung wird sowohl durch Verdünnen als durch Kochen wieder niedergeschlagen. Selensaures Kobaltoxyd ist ein unauflösliches, blaſsrothes Pulver. Saures selensaures Kobaltoxyd ist auflöslich und trocknet zu einem klaren, purpurrothen und glänzenden Firniſs ein. Arseniksaures Kobaltoxyd, durch Niederschlagen erhalten, ist basisch und bildet ein rosenrothes unauflösliches Pulver, welches durch einen Ueberschuſs von Säure aufgelöst wird. Bei dem Glühen wird es dunkeler, aber nicht zersetzt. Es löst sich mit blauro-

ther Farbe in Ammoniak und mit rother Farbe in Salzsäure auf. Die letztere Auflösung wird von Schwefelwasserstoffgas schwierig zerlegt, welches nach einer Weile eine Portion Schwefelarsenik absetzt. Kaustisches Kali zerlegt arseniksaures Kobaltoxyd, und es scheidet sich blaues Oxyd ab. Es kann, so wie das phosphorsaure Salz, durch Glühen mit 1 bis 2 Th. reiner Thonerde, eine schöne blaue Farbe geben. Dieses Salz kommt im Mineralreiche vor und enthält, nach Bucholz, die Säure mit 1½ Mal so viel Basis gesättigt, als sie im neutralen Salze aufnehmen sollte. Es enthält zugleich 23 pC. Wasser, dessen Sauerstoff 6 Mal so viel als in der Base beträgt. Es wird bei den Kobaltwerken im Groſsen bereitet und in der Handlungssprache *Chaux métallique* genannt. Man löst Glanzkobalt in Salpetersäure auf, fällt die Auflösung mit einer Auflösung von Pottasche, so lange sich arseniksaures Eisenoxyd abscheidet, welches eine weiſse Farbe hat, und wenn der Niederschlag roth zu werden anfängt, hört man mit dem Zusetzen der Lauge auf, läſst die Flüssigkeit klar werden, scheidet das Klare ab, schlägt es mit Pottaschenlauge nieder, wäscht und trocknet es. In diesem Zustande wird es verkauft. Wenn das Kobalterz sehr arm ist, z. B. wie es bei Wena in Nerike gebrochen wurde, lohnt es die Scheidung des Kobalts auf dem nassen Wege nicht; aber das Kobalt kann dann, nach Eggertz's Versuchen, concentrirt werden, wenn es geröstet und niedergeschmolzen wird, so wie es mit dem Kupfererz geschieht, wobei das meiste Eisen mit dem Fluſs zur Schlacke eingeht, und die niedergeschmolzene Masse lohnt dann die Kosten der Auflösung. Um einen Theil der Salpetersäure zu ersparen, kann es in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure aufgelöst werden. Obgleich die Arseniksäure zu der Farbe, welche das *Chaux métallique* giebt, nicht beiträgt, sucht doch der Fabrikant des letzteren sie mit dem Oxyd verbunden zu erhalten, weil sie das Gewicht dieses Oxyds vermehrt. Arsenichtsaures Kobaltoxyd gleicht dem vorhergehenden an Farbe und Ansehen. Bei dem Glühen wird es zersetzt, wobei die

arsenichte Säure zum Theil verflüchtigt wird. In Salpetersäure wird es mit Entwickelung von nitrösem Gas aufgelöst und verwandelt sich in arseniksaures Kobaltoxyd. In Salzsäure aufgelöst und mit Schwefelarsenik behandelt, wird die arsenichte Säure sogleich zersetzt und es schlägt sich Schwefelarsenik nieder, so daſs kein Arsenik mehr in der Flüssigkeit zurückbleibt. Von kaustischem Kali wird es zersetzt und wird mit dunkelrother Farbe von kaustischem Ammoniak aufgelöst. Es kommt als Mineral vor. Molybdänsaures Kobaltoxyd schlägt sich mit schmutziggelber Farbe nieder, aber wird roth bei dem Trocknen. Von Alkalien und von stärkeren Säuren wird es zersetzt. Chromsaures Kobaltoxyd ist ein graues, unauflösliches Pulver. Antimonsaures Kobaltoxyd mit antimonsaurem Kali in einer kochendheiſsen Auflösung von einem Kobaltsalze niedergeschlagen, löst sich Anfangs wieder in der Flüssigkeit auf, aber setzt sich dann als ein blaſsrothes Krystallmehl ab. In einer höheren Temperatur verliert es sein Krystallwasser und wird dunkelviolett, beinahe schwarz. Bis zum Glühen erhitzt, verglimmt es sehr lebhaft, wird dann weiſs, mit einem Stich ins Rothe. Antimonichtsaures Kobaltoxyd ist ein voluminöses, nicht krystallinisches Pulver, welches eine bleiche violette Farbe hat. Es wird im geringen Grade in Wasser aufgelöst. Durch Verlust seines Krystallwassers wird es schwarz, verglimmt wie das Vorhergehende und wird weiſs. Essigsaures Kobaltoxyd giebt eine rothe Auflösung, die nach dem Abdampfen eine violette, zerflieſsende Salzmasse giebt. Man erhält, nach Ilsemann, eine blaue sympathetische Dinte, wenn 1 Th. reines Kobaltoxyd in 16 Th. destillirtem Essig aufgelöst, bis zu $\frac{3}{4}$ des Volumens der Flüssigkeit abgedampft, filtrirt, zur Hälfte wieder abgedunstet und mit $\frac{1}{4}$ Kochsalz gemischt wird. Die Schrift mit dieser Dinte ist in der Kälte unsichtbar, aber wird blau in der Wärme. Kleesaures Kobaltoxyd ist ein unauflösliches, rosenrothes Pulver, welches in einem Ueberschuſs von Kleesäure nicht aufgelöst wird, und die Kleesäure schlägt das Kobaltoxyd

aus seinen neutralen Auflösungen nieder. Bei der Destillation wird es zersetzt, giebt Kohlensäure und Wasser, und hinterläſst metallisches Kobalt. Es enthält $19\frac{2}{3}$ pC. Wasser, dessen Sauerstoff 2 Mal so viel als der in der Basis beträgt. *Weinsteinsaures Kobaltoxyd* giebt ein rothes, krystallisirendes Salz. *Ameisensaures Kobaltoxyd* ist schwerauflöslich, schieſst in rothe Krystalle an, und wird durch einen Ueberschuſs von Säure leichter auflöslich. *Cyan-Kobalt* oder *blausaures Kobaltoxyd* ist unauflöslich und bildet einen zimmtbraunen Niederschlag. *Schwefelcyan-Kobalt* oder *schwefelblausaures Kobaltoxyd* erhält man, nach v. *Grotthuſs*, wenn eine Auflösung des Schwefelcyan-Kaliums in Alkohol mit schwefelsaurem Kobaltoxyd in fester Form gemischt wird, wodurch die in letzterem befindliche Schwefelsäure mit dem Kali sich mischt und unaufgelöst bleibt, während das Kobaltoxyd sich mit der Schwefelblausäure verbindet und eine schöne saphirblaue Auflösung giebt. Durch langsames Abdampfen kann man das Salz in blauen, prismatischen Krystallen erhalten, die in feuchter Luft zu einer violetten und endlich rothen Flüssigkeit zerflieſsen. Ihre Auflösung in Wasser hat eine rosenrothe Farbe, welche durch Verdünnung verschwindet und nur einen unbedeutenden Stich ins Rothe behält. Sie können als eine blaue sympathetische Dinte angewandt werden, deren Farbe durch Erwärmen hervortritt. Es wird von Ammoniak aufgelöst, und wenn man die Auflösung abdampft, so setzt sich erst ein blauer Niederschlag ab, aber unter fortgesetztem Abdampfen wird es wiederum aufgelöst und das Ammoniak wird ausgetrieben.

Doppelsalze.

Die meisten Kobaltsalze geben Doppelsalze mit Ammoniak und einige mit Kali. *Schwefelsaures Kobaltoxyd* mit *schwefelsaurem Kali* giebt ein rothes Salz, welches leichter und deutlicher als das einfache krystallisirt. Es ist so zusammengesetzt, daſs beide Basen eine gleiche Quantität Sauerstoff enthalten und das Kry-

stallwasser 6 Mal so viel als der jeder Base beträgt. In der Gestalt ist es dem ihnen entsprechenden Nickel- und Zinksalze vollkommen gleich. Kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Kobaltoxyd geben eine in Wasser auflösliche Verbindung. Kohlensaures Ammoniak löst kohlensaures Kobaltoxyd in groſser Menge auf und die Auflösung bekommt eine tiefrothe Farbe. Kaustisches Ammoniak löst kohlensaures Kobaltoxyd auf und giebt dieselbe Verbindung, aber das Kobaltsalz wird dabei zum Theil zersetzt; das Ammoniak nimmt die Kohlensäure von einem Theil des Oxyds, welches in Hydrat verwandelt wird, auf, und das unzersetzte kohlensaure Oxydsalz wird von dem auf diese Art gebildeten kohlensauren Ammoniak aufgelöst. Durch Abdampfen wird es zersetzt, das Oxyd noch stärker oxydirt und theils mit grüner, theils mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Man bedient sich der Auflöslichkeit des kohlensauren Kobaltoxyds in kohlensaurem Ammoniak, um es dadurch von solchen Metalloxyden zu befreien, die nicht vom Ammoniaksalze aufgelöst werden, z. B. Eisenoxyd, welches jedoch immer eine kleine Portion Kobaltoxyd zurückhält. Kleesäure, Ammoniak und Kobaltoxyd, geben ein auflösliches, neutrales und ein ebenfalls auflösliches basisches Salz, die, abgedampft, in kleine zusammengewachsene Nadeln von einer röthlichen Granatfarbe anschieſsen, welche von Wasser wieder aufgelöst werden. Laugiers Methode, Nickelsalze von Kobalt zu reinigen, gründet sich entweder auf diese Verschiedenheit zwischen den kleesauren Kobalt- und Nickelsalzen, oder vielmehr darauf, daſs sich das basische kleesaure Kobaltoxyd-Ammoniak in eine auflösliche Verbindung von kleesaurem und kobaltsaurem Ammoniak verwandelt. Das Cyan-Kobalt ist, nach L. Gmelins Versuchen, fähig, sich mit anderen Cyan-Metallen zu verbinden, und bringt eine Reihe von doppelten Cyan-Verbindungen hervor, die denen des Eisens zu entsprechen scheinen. Von diesen ist zur Zeit nur das Cyan-Kobaltkalium näher untersucht. Um dieses zu bereiten, löst man eisenfreies Cyan-Kobalt in einer wässerigen Auflö-

sung von Cyankalium auf. Aus dieser Auflösung erhält man durch Abdampfung blaſsgelbe, glänzende Krystalle, welche geschobene vierseitige Säulen darstellen. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser, zerknistert beim Erhitzen und schmilzt in stärkerer Hitze zu einer dunkelolivengrünen, durchscheinenden Flüssigkeit, welche langsam Blasen wirft.

Die einzige Anwendung des Kobalts besteht in der vorher erwähnten Färbung von Glas und Emaille, und zur Bereitung der blauen Farbe. Das Kobalt kommt im Handel vor, theils als rohes Erz, als das es in Umschläge von Papier eingelegt wird, die mit dem Zeichen der Kobaltgrube versehen sind, um Verfälschung vorzubeugen; theils als *Chaux métallique*, wovon ich schon gesprochen habe; theils als geröstetes Erz, welches, mit doppeltem Gewicht an Quarzpulver gemengt und mit Wasser angefeuchtet in Tonnen eingestampft, sehr hart wird, und dann den Namen Zaffer bekommt; theils als ein zerstoſsenes blaues Glas von verschiedener Tiefe der Farbe und Feinheit des Pulvers, welches man Schmalte nennt. Je feiner es gepulvert ist, je reicher an Kobalt muſs es sein, um seine blaue Farbe zu behalten. Es wird nach Nummern sortirt, und man pflegt dem feinsten den Namen Eschel zu geben. Man bedient sich der Schmalte, um der Stärke eine blaue Farbe zu geben und um auf Papier die gelbe Nuance wegzunehmen; das Papier bekommt aber dadurch die Eigenschaft, die Federn schnell abzunutzen. Von der Schmalte rührt der Arsenikgeruch her, welcher sich von glimmendem Papier oft verbreitet.

15. Eisen. *(Ferrum.)*

Das Eisen ist das merkwürdigste Metall; es ist von Alters her bekannt und seine vielfältige Anwendung ist beinahe eine *Conditio sine qua non* für die menschliche Cultur gewesen, mit welcher sie gleichen Schritts vorgerückt ist. Das Eisen ist in der ganzen Natur verbreitet, in Fossilien, in Thieren und in Gewächsen, und es giebt

sehr wenige Steinarten, die nicht mehr oder weniger davon enthalten.

Das Eisen wird selten im gediegenen Zustande gefunden, und das meiste gediegene Eisen, welches vorkommt, ist dasjenige, welches sich in den aus der Luſt gefallenen sogenannten Meteorsteinen befindet. Man findet es am gewöhnlichsten oxydirt oder geschwefelt. Diejenigen Mineralien, welche das Eisen in solcher Menge und in einer solchen Form enthalten, daſs es daraus mit Vortheil ausgeschmolzen und gereinigt werden kann, werden Eisenerze genannt; diese sind von vielen, verschiedenen Gattungen, und das aus ihnen erhaltene Eisen variirt sehr an Güte, je nachdem diese Erze mehr oder weniger frei sind von anderen Metallen, von Schwefel und von Phosphor. Die besten Eisenerze kommen im Urgebirge vor, wo sie gewöhnlich sehr mächtige Lager bilden. Von der Art sind im Allgemeinen die Eisenerze, welche in Schweden angewandt werden. Diese sind: *a)* Magneteisenstein, der theils magnetisch (attractorisch) ist, theils vom Magnet angezogen wird (retractorisch). Diese Eisenerze sind schwarzgrau, mehr oder weniger glänzend, und geben, wenn sie gerieben werden, ein schwarzes Pulver, welches dem Magnete folgt. Sie sind nicht, wie man allgemein glaubt, Eisenoxydul, sondern eine chemische Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd, worin die Menge des letzteren vorwaltet. Sie werden mit einer dunkel-rothgelben, etwas ins Grüne spielenden Farbe in Salzsäure aufgelöst. *b)* Eisenglanz, welcher theils krystallisirt in glänzenden, harten, stahlgrauen, krystallinischen Stücken, theils in Schuppen, die, gerieben, rothes Pulver geben, theils in einer rothen, ebenfalls krystallinischen Masse, die in Schweden den Namen Blutstein, *Haematites*, bekommt, und diese sind gewöhnlich reines Eisenoxyd. Selten erhält man es doch so ganz frei von Eisenoxydul, daſs es nicht auf die Magnetnadel einige Wirkung äuſsert. Es kommt noch eine Art von Eisenerz auf Gängen vor, welches den Namen Spath-Eisenstein erhalten hat, und oft weiſs oder

bräun-

bräunlich ist. Es besteht aus kohlensaurem Eisenoxydul, und wird an einigen Orten im Auslande angewandt, obgleich es von Mineralien begleitet ist, die gewöhnlich das Eisen verderben. Man glaubt, daſs dieses Erz ein Eisen giebt, welches sehr geneigt ist, Stahl zu geben. In jüngeren Gebirgsformationen kommen auch groſse Massen von Eisenerzen vor, besonders in der Flötzformation, wo ein mit sehr viel kohlensaurem Eisenoxydul, Eisenoxydhydrat und Eisenoxydulsilicat durchdrungener Thon den Steinkohlenlagern folgt, welcher zu ungeheuren Eisenfabrikationen, besonders in England, das Material liefert. Im aufgeschwemmten Lande kommen Sumpf-, Rasen- und Wiesenerze vor, die meist aus Eisenoxydhydrat, nicht selten mit phosphorsaurem Eisenoxyd gemischt, bestehen, und welche auch in Schweden an einigen Stellen verschmolzen werden. Das aus den Erzen der jüngeren Formationen erhaltene Eisen, ist immer von geringerer Güte. Da Eisenerze von der uralten Formation Schweden, Norwegen und Ruſsland gehören, und Erze von jüngeren Formationen in allen europäischen Ländern am häufigsten vorkommen, so hat dieses dem in den nördlicheren Theilen von Europa erzeugten Eisen einen bedeutenden Vorzug gegeben. Auch vulcanische Gegenden bringen ein Eisenerz hervor, welches gutes Eisen in groſser Menge giebt. Es bildet einen schwarzen Sand, welcher aus titansaurem Eisenoxydul besteht, aber welcher nur auf einigen wenigen Stellen in einer solchen Menge vorkommt, daſs man dasselbe zur Gewinnung des Eisens benutzt.

Das Eisen wird aus seinen Erzen folgendermaſsen erhalten: Die Erze werden geröstet, und hierauf mengt man mehrere dieser Erze mit einander, je nachdem man aus der Erfahrung gefunden hat, daſs ein solches Gemenge leichtflüssiger wird und ein besseres Eisen giebt; diese Gattirung der Erze ist oft von äuſserster Wichtigkeit, sowohl wegen der Güte des Produkts, als wegen der Menge, welche man davon in einer bestimmten Zeit aus den vorhandenen Materialien erhalten kann. Um die Eisenerze mit einander gehörig mengen zu können, wäre

eine einigermaſsen richtige Kenntniſs der Zusammensetzung der angewandten Eisenerze sowohl, als der Bestandtheile ihrer Gangarten nöthig. Bisher hat jedoch dieser Gegenstand die Aufmerksamkeit der Gelehrten selten auf sich gezogen, obgleich das Eisenhüttenwesen ohne Zweifel dabei sehr viel würde gewonnen haben, wenn man den eisenführenden Mineralien dieselben genauen analytischen Untersuchungen gewidmet hätte, welche die Neugierde oft auf den gröſsten Theil der andern Fossilien gerichtet hat. Da das ökonomische Interesse selten die Unternehmungen des eigentlichen Gelehrten leitet, weil er selten daran Theil nimmt, so hat man wohl für diesen Gegenstand wenig von ihm zu erwarten; aber wir haben Ursache zu hoffen, daſs geschickte Hüttenleute es der Mühe werth finden werden, etwas von ihrer Zeit auf diese Untersuchungen zu verwenden. Zur Gattirung der Erze setzt man Kalkstein, theils in der Absicht ein Fluſsmittel zu erhalten d. i. um die fremden Mineralstoffe, welche sich im Eisenerz befinden, und die Vereinigung des reducirten Eisens verhindern würden, zu verglasen, theils um verschiedene fremde Stoffe abzuscheiden, die dem ausgeschmolzenen Eisen Unarten geben können. Ein solches Gemenge wird mit dem Kunstworte der Hüttenleute Beschickung genannt; sie wird in einen Hohofen schichtweise mit Kohlen eingelegt. Dieser ist ein groſser Schmelzofen, welcher in seiner innern Form die Figur zweier gleich groſsen, über einander umgestürzten Tiegel, wovon der obere keinen Boden hat, darstellt. Der Ofen hat unten einen Raum, in dem das geschmolzene Metall sich sammelt. Im Boden dieses Heerdes ist an der Seite eine Oeffnung, durch welche das geschmolzene Eisen ausflieſsen kann und welche während des Schmelzens mit Sand verstopft ist. Etwas höher als dieser Raum befindet sich eine andere Oeffnung, durch welche die Röhre der Blasebälge die Luft einführt. Der Hohofen wird langsam erwärmt, um von zu schneller Hitze nicht gesprengt zu werden, und wenn er die gehörige Temperatur erhalten hat, wird die Beschickung schichtweise mit

Kohlen eingelegt, worauf die Blasebälge in stetem Gange gehalten werden. Je nachdem die Kohlen niedergebrannt werden, senkt sich die Masse; man ersetzt von oben das Niedergesunkene mit neuen Schichten von Erz und Kohle, und auf diese Art fährt man gewöhnlich in den schwedischen Bergdistricten von Weihnachten bis in den Sommer fort, während welcher Zeit ein jeder solcher Hohofen oder Hütte Tag und Nacht in beständigem Gange ist. Um diesen Prozeſs in einem ununterbrochen vortheilhaften Gange zu halten, braucht man mehr Erfahrung als theoretische Kenntnisse, durch welche man bis jetzt nichts hat *a priori* bestimmen können. In der hohen Temperatur, die man in dem Hohofen hervorbringt, wird das Eisen von der Kohle reducirt, aber mit dem Eisen zugleich auch mehr oder weniger andere reducirbare Stoffe im Erze, als Schwefel, Phosphor, Kieselerde, Talkerde, Mangan u. m. a., und das Eisen löst dabei eine gröſsere oder geringere Menge Kohle auf, wodurch es leichtflüssiger als reines Eisen wird, aber seine Geschmeidigkeit dabei verliert. Die Kalkerde und die erdigen Fossilien, welche die Gangart des Eisenerzes bilden, schmelzen zu einem unklaren Glase, Schlacke genannt, die dem flieſsenden Eisen zum Boden des Ofens folgt, wo beide in zwei Schichten sich sammeln, von welchen die Schlacke die obere bildet und das unterliegende geschmolzene Eisen gegen die Einwirkung der Luft schützt. Die Schlacke bringt dabei Verbindungen hervor, welche denjenigen, die man im Mineralreich findet, in solchem Grade ähnlich sind, daſs man sich der Muthmaſsung schwer enthalten kann, daſs eine solche Bildung durch Schmelzen der Produkte des Mineralreichs statt gehabt hätte. Die Verbindungen, welche in der Hohofenschlacke am gewöhnlichsten krystallisirt vorkommen, sind, nach Mitscherlichs Versuchen, Bisilicate *) von Kalkerde und Talkerde, bisweilen mit einer Spur von Bisilicat des Eisenoxy-

*) Unter Bisilicat verstehe ich ein kieselsaures Salz, worin der Sauerstoff der Kieselerde 2 Mal so groſs als in der Basis ist.

duls, und welche ganz die Krystallisation des Pyroxens annehmen. Je besser und vollständiger die Reduction im Hohofen vor sich geht, desto weniger eisenhaltig wird die Schlacke, und es ist wahrscheinlich, dafs, mit der Zeit, wenn die Natur der Schlacken besser studirt wird, es mehr als bisher vom Schmelzen abhängt, durch Veränderung der Beschickung, auf eine bestimmte und sichere Art das vortheilhafteste Resultat der Operation hervorzubringen. Die Schlacke sammelt sich in weit gröfserer Menge als das reducirte Eisen, und mufs deswegen von Zeit zu Zeit durch eine Oeffnung abgelassen werden. Wenn das geschmolzene Eisen seinen bestimmten Platz am Boden des Ofens füllt, wird der Sand weggenommen, der Heerd geöffnet und man läfst das Eisen in eigene im Sande gebildete Formen herausfliefsen, wo es erstarrt und Molden oder Gänse bildet. Es wird nun Gufs- oder Roheisen genannt.

Das Roheisen ist jetzt ein Gemenge reducirter Stoffe, deren Hauptmasse ein mit verschiedenen Mengen Kohlenstoff verbundenes Eisen ist, nach welchen es ein verschiedenes Ansehen und Verhalten zeigt. Um dieses Eisen geschmeidig zu machen, ist es nöthig, die Kohle und alle fremde Metallstoffe, die es enthalten kann, durch Verbrennen zu entfernen. Dieses geschieht in eigenen Oefen, wo das Roheisen unter einer Bedeckung von Kohle und Frischschlacke, während die Luft von den Blasebälgen auf ihre Oberfläche wirkt, umgeschmolzen wird. Unter Frischschlacke versteht man die Schlacke, welche durch das Verbrennen des Eisens bei dieser Operation gebildet wird, wobei sich die in der Asche der verbrannten Kohlen befindliche Kieselerde mit dem Eisenoxydul zu einem leichtflüssigen Silicat verbindet, in welchem die Kieselerde und das Eisenoxydul eine gleiche Quantität Sauerstoff enthalten. Das Eisen oxydirt sich dann mit der Kohle zugleich, und wird dabei umgerührt, wobei die Schlacke mit dem flüssigen Eisen gemengt wird. Wenn jetzt die Masse eine gewisse Temperatur erreicht hat, wird die Kohle, auf Kosten des in der mechanisch eingemischten Schlacke befind-

lichen Sauerstoffs, in Kohlenoxydgas verwandelt und die geschmolzene Masse geräth gleichsam in Kochen, wobei die aufsteigenden Blasen an der Oberfläche des Eisens verbrennen, und dieses dadurch mit leuchtenden Flammen bedeckt wird. Hierbei wird die Eisenmasse minder flüssig wie ein Brei und erstarrt endlich, wenn der gröſste Theil der Kohle verbrannt ist und das Eisen allein zurückbleibt. Man nennt diese Operation das Frischen, und der erstarrte Eisenklumpen bekommt den Namen gefrischtes Eisen. In Schweden nennt man diese Methode, geschmeidiges Eisen zu erhalten, die deutsche Frischschmiede. Eine andere Methode, die Kohle zu verbrennen, macht die sogenannte Wallonenschmiede aus, deren man sich auf den in einem Theil der Provinz Upland gelegenen Eisenhütten bedient, welche das Eisen aus Erzen der Eisengrube von Dannemora bereiten. Hiebei werden geringere Quantitäten Eisen auf einmal niedergeschmolzen, die Kohle verbrennt auf Kosten der Luft, wobei der Aufwand von Kohle und das Verbrennen des Eisens gröſser wird, aber das Eisen ist der mechanischen Beimengung von Schlacke und fremden Körpern weniger ausgesetzt, und wird dichter.

Das gefrischte Eisen wird aus dem Heerde genommen und unter groſsen durch Wasser getriebenen Hämmern ausgeschmiedet. Bei einem jeden Hammerschlage wird eine groſse M. nge der in der Masse mechanisch eingemengten Schlacke ausgepreſst, auf deren Kosten die Kohle des Guſseisens verbrannt worden ist. Sobald die metallischen Theile durch diese Arbeit hinlänglich an einander haften und die Schlacke völlig ausgepreſst worden ist, wird das Eisen zu Stangen oder Stäben von verschiedenen Dimensionen geschmiedet, und bekommt in diesem Zustande den Namen Stabeisen. So kommt das geschmeidige Eisen im Handel vor.

Diese ist die in Schweden gebräuchlichste Methode, das Stabeisen zu bereiten. Man hat in England eine andere Frischmethode mit Vortheil versucht, bei welcher das Roheisen vorher umgeschmolzen wird, um es von einem Theil der Kohle zu befreien, worauf man es in der Flamme eines Flammenofens schmilzt, wodurch die darin

befindliche Kohle und andere fremde Bestandtheile oxydirt werden, bis das Eisen frischt. Dieses Verfahren ist in England unentbehrlich, um ein einigermaſsen gutes Stabeisen zu erzeugen, weil man daselbst keine Holzkohlen besitzt, sondern Steinkohlen anwenden muſs, deren fremde Beimengungen, vorzüglich an Schwefel, ein untaugliches Eisen geben würden, wenn die Kohlen und das Eisen während des Frischens mit einander in Berührung kämen. Das gefrischte Eisen wird zwischen gefurchten Walzen zusammengepreſst, wobei es von Schlacke befreit wird. Man schmiedet es darauf, biegt die Stäbe um und schweiſst sie zusammen, welches Verfahren mehreremal wiederholt wird, wodurch man ein gleichförmiges Eisen erhält. Dieses ist sehr weich, aber nicht frei von fremden mechanischen Beimengungen. Diese Methode, das Stabeisen darzustellen, wird von den Engländern, nach dem Erfinder, *Cort's pudling proceſs* genannt und ist auch in Schweden versucht worden. Sie scheint jedoch eine bedeutendere Verbrennung des Roheisens, d. i. eine weit geringere Ausbeute an geschmeidigem Eisen zu verursachen, als unsere gewöhnlichen Methoden.

Man sieht leicht ein, daſs das nach der einen oder anderen der hier angeführten Methoden gewonnene Eisen nichts anders als eine Annäherung zur völligen Reinheit sein kann. Das am besten bereitete Stabeisen enthält noch gegen $\frac{1}{2}$ pC. Kohlenstoff und ungefähr einen halben Tausendtheil Silicium. Dieser Kohlenstoffgehalt ist jedoch nicht als eine Unart anzusehen; das Eisen erhält dadurch, ohne spröde zu werden, eine gewisse Festigkeit, welche, wenn man den Kohlenstoff entfernt, verschwindet und ein Metall zurückläſst, welches viel zu biegsam und der Abnutzung zu sehr ausgesetzt ist, um mit gleichem Vortheil, wie das etwas kohlenstoffhaltige Eisen, zu verschiedenen Zwecken angewandt werden zu können. Solches Stabeisen, welches man aus manganhaltigen Erzen bekommt, enthält auſserdem immer eine Portion Mangan, die jedoch keinesweges der Güte des Eisens nachtheilig ist. Wenn die Eisenerze Schwefel, Phosphor, Arsenik

oder Kupfer enthalten, so erhält das Eisen Unarten, von welchen es sich durch die gröſste Sorgfalt bei der Bereitung nicht völlig befreien läſst, weil diese Stoffe nicht vollkommen weggeglüht werden können, sondern durch die Affinität der gröſseren Eisenmasse gegen die Einwirkung der Luft geschützt werden. Enthält das Eisen Schwefel, Arsenik oder Kupfer, so bekommt es die Unart, beim Rothglühen unter dem Hammer in Stücke zu zerfallen; man nennt ein solches Eisen rothbrüchig. Wenn es Phosphor enthält, läſst es sich wohl in der Glühhitze behandeln, aber es zerspringt, wenn es nach der Abkühlung gebogen wird; dieses nennt man kaltbrüchiges Eisen. Man hat gefunden, daſs der Zusatz von Kalk und Eisenoxyd bei dem Frischen diese Unarten bedeutend vermindert. Sie rühren gewöhnlich von Schwefel oder Phosphor her, und man hat in späteren Zeiten mit glücklichem Erfolge versucht, durch Mengung verschiedener Erze schon im Hohofen die Unart solcher schlechten Erze, die überdies oft zu den reicheren gehören, zu verbessern, und von ihnen ein einigermaſsen fehlerfreies Eisen zu erhalten *).

Um ein völlig reines Eisen aus Stabeisen darzustellen, muſs man Eisenfeile mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts schwarzem Eisenoydul mischen, die Mengung in einen hessischen Tiegel legen und sie mit einem Pulver von grünem Glase bedecken, oder am besten mit einem Glase, welches man aus metallfreien Materialien selbst bereitet hat, worauf der Tiegel verkittet und in eine Esse gesetzt wird, wo man mit Cooks (abgeschwefelten Steinkohlen) schmilzt und eine Stunde lang bläst. Man glaubte lange, daſs reines Eisen sich nicht schmelzen lasse, aber auſser den Versuchen, die M'Kenzie und Tiemann angeführt haben, habe ich gut geflossene Könige gesehen, die $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Pfund wogen, welche Herr Broling in seinem Laboratorio geschmolzen hat.

*) Siehe af Uhrs Versuche in den Samlingar i Bergsvetenskapen, herausg. von E. T. Swedenstjerna u. C. Lidbeck. II. Heft.

Das Eisen hat in diesem Zustande eine beinahe silberweiſse Farbe, ist äuſserst zähe und weicher als das gewöhnliche Stabeisen. Im Bruch ist es schuppig, schalig und bisweilen wie krystallisirt. Es ist weicher als Stabeisen, und würde also zu verschiedenen Zwecken weniger als dieses passen. Das eigenthümliche Gewicht des bei dem Hrn. Broling geschmolzenen Stabeisens war 7,8439. Dasselbe Eisen, zu einer sehr dünnen Lamelle ausgewalzt, hatte nur ein eigenthümliches Gewicht von 7,6, und zum viereckigen Drathe von $\frac{1}{16}$ Zoll Stärke ausgezogen, 7,75. Es scheint, als rührten diese Anomalien aus einer Repulsion zwischen der Oberfläche des Eisens und dem Wasser her, weil das eigenthümliche Gewicht abgenommen hat, je nachdem die Oberfläche gröſser geworden war. Man hatte jedoch mit kaustischem Kali die Oberfläche von allen fremden Stoffen, welche die Adhäsion zwischen dem Wasser und dem Metall hindern konnten, gereinigt.

Das gewöhnliche gute Stabeisen hat eine hellgraue Farbe, einen sehnigen und hackigten Bruch, und sein eigenthümliches Gewicht ist nach einer Mittelzahl 7,7. Es hat eine bedeutende Zähigkeit, aber sie wechselt nach der verschiedenen Reinheit der Eisensorten sehr ab. Ein Drath, $\frac{1}{3}$ Linie an Durchmesser, fordert, nach v. Sickingen, ein Gewicht von 60 Pfund, um zerrissen werden zu können. Das Eisen erweicht noch vor dem Schmelzen, und kann in diesem Zustande zusammengeschmiedet werden; dieses nennt man schweiſsen, und es geschieht auf die Art, daſs man die geglüheten Enden des Eisens, welche zusammengeschweiſst werden sollen, mit feinem Sande bestreut, wobei der Sand mit dem in der Oberfläche oxydulirten Eisen zu einem Glase zusammenschmilzt, welches das metallische Eisen bedeckt, und sich, wenn die Enden zusammengelegt und gehämmert werden, fortpressen läſst, wobei die metallischen Oberflächen mit einander in Berührung kommen und an einander haften.

Das Eisen hat vor anderen Körpern die Eigenschaft, vom Magnet gezogen zu werden, so daſs, mit Ausnahme einiger wenigen Metalle, besonders Nickel und Kobalt,

die übrigen so wenig davon afficirt werden, daſs es, in Vergleichung mit dem Eisen, für nichts angesehen werden kann. Verschiedene unter den Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff, Kohlenstoff, Schwefel oder Phosphor, haben die Eigenschaft, eine Vertheilung des Magnetismus anzunehmen und zu behalten, so daſs sie wie Magnete wirken. Dabei müssen sie jedoch nicht mit der gröſsten Menge, die sie von diesen Stoffen aufzunehmen im Stande sind, verbunden sein, in welchem Fall sie gänzlich aufhören, sogar von anderen Magneten angezogen zu werden. Ich habe bei der Lehre vom Magnet angeführt, daſs natürliche Magnete Eisenerze sind, die Eisenoxydul enthalten.

In feuchter Luft wird das Eisen leicht oxydirt und rostet, aber es kann dagegen bewahrt werden, wenn es mit einem in Lein- oder Hanföl eingetauchten wollenen Lappen so lange gerieben wird, bis die Oberfläche des Eisens trocken erscheint. Bei dem Glühen wird die Oberfläche des Eisens oxydulirt, und in der Weiſsglühhitze brennt es unter Umhersprühen leuchtender Funken. Diese Erscheinung zeigt sich weit lebhafter in Sauerstoffgas, und der bei dem Verbrennen des Eisens sich entwickelnde Wärmestoff schmelzt das neugebildete Oxyd. Bei der Beschreibung des Sauerstoffgases habe ich diese schöne Erscheinung schon erwähnt. Auch in atmosphärischer Luft kann man dünne Eisendräthe anzünden, z. B. eine Claviersaite von No. 10., die, bis sie zum Weiſsglühen kommt, in der Flamme des Lichts gehalten wird, worauf man sie schnell herausnimmt; sie entzündet sich dann und brennt einige Augenblicke mit derselben Erscheinung, wie ein dickerer Drath in Sauerstoffgas. Das Eisen wird leicht von Säuren aufgelöst und entwickelt dabei, durch die Zersetzung des Wassers, Wasserstoffgas. Das Wasserstoffgas ist jedoch nicht rein, sondern es führt mit sich den vom Eisen zurückgehaltenen Kohlenstoff; es hat davon einen eigenen Geruch, der dem des durch Zink oder Zinn entwickelten Wasserstoffgases nicht gleicht. Von chemisch reinem Eisen entwickelt sich im Gegentheil ein

Wasserstoffgas, das, wenigstens am Geruch, nicht von dem unterschieden werden kann, welches man bekommt, wenn Zink, Zinn oder die Basen der Alkalien in Säuren aufgelöst werden.

Ueber die Oxydationsstufen des Eisens und über das quantitative Verhältnifs zwischen dem Sauerstoff und dem Metall, hat man viel gestritten. Man hat geglaubt, dafs es drei Eisenoxyde gäbe, ein weifses, ein schwarzes und ein rothes; aber Versuche haben bewiesen, dafs wir nur zwei kennen, das schwarze und das rothe, welche beide Salzbasen sind.

a) Eisenoxydul ist einer von den Körpern, die am schwierigsten rein und in isolirter Form zu erhalten sind. Es kann durch Niederschlagen aus Eisenoxydulsalzen nicht erhalten werden, weil es unter Waschen und Trocknen auf Kosten der Luft so schnell oxydirt wird, dafs sich der gröfste Theil davon in Oxyd verwandelt. Am besten bekommt man es, nach Bucholz's Versuchen, wenn Eisen in der Glühhitze durch Wasserdämpfe oxydirt wird. Es ist schwarz von Farbe, öfters metallischglänzend, spröde und bei einer sehr hohen Temperatur schmelzbar zur spröden, schwarzen, glänzenden Masse, die nicht im Geringsten glasartig ist. Wie geglühete Thonerde und Zirkonerde u. m. a., löst es sich nach dem Glühen sehr schwer in Säuren auf; aber die Salze, welche es giebt, sind ganz dieselben, wie diejenigen, welche man erhält, wenn metallisches Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas von den Säuren aufgelöst wird. Es wird vom Magnet gezogen und kann selbst ein Magnet werden. Es kommt in der Natur nicht rein vor, sondern es ist immer mit einem anderen Körper verbunden. Im Magneteisensteine ist es mit Eisenoxyd, und im magnetischen Eisensande mit Titansäure verbunden. Das Oxydul kann mit Wasser zu einem Hydrat verbunden werden, welches man als einen weifsen Niederschlag bekommt, wenn ein Oxydulsalz mit kaustischem Alkali niedergeschlagen wird. Dieser Niederschlag wird durch die geringste Einwirkung der Luft grau, darauf grün, dann schwarzblau und endlich

gelb. Kocht man ihn in einem gegen den Zutritt der Luft verschlossenen Gefäſse, so nimmt er durch das Abscheiden des Wassers vom Oxydul in der Siedhitze eine schwarze Farbe an, eben so wie es mit verschiedenen anderen Hydraten, z. B. mit dem des Zinnoxyduls und des Kupferoxyds geschieht. Das Eisenoxydul kann sowohl vor dem Löthrohr, als wenn in einer gläsernen Röhre Wasserstoffgas darüber geleitet wird, mit Leichtigkeit reducirt werden. Auf diese letztere Art bekommt man das Eisen am reinsten, aber man erhält es dann immer in Pulverform. Man würde es vielleicht für einen Widerspruch halten, daſs das Eisenoxydul auf der einen Seite durch das Glühen des Metalls in Wasserdämpfen gebildet und auf der anderen von Wasserstoffgas reducirt wird, da beides in derselben Temperatur statt findet; aber dieses hängt von dem von Berthollet entdeckten Gesetze ab, daſs die Wirksamkeit einer Verwandtschaft sowohl vom Grade der Verwandtschaft selbst, als von der Menge des einwirkenden Körpers herrührt, wobei also das Eisen durch einen Strom von Wasserdampf oxydirt und durch einen Strom von Wasserstoffgas reducirt wird, weil die Produkte der Oxydation oder der Reduction immer weggeführt werden und der Verwandtschaft der nachfolgenden Masse nicht entgegen wirken. Ganz anders würde sich dieses in einem verschlossenen Gefäſse verhalten, worin das Gas nicht durch neues Gas ersetzt wird. Da würde die Oxydation oder die Reduction immer partiell sein und aufhören, wenn Wasserstoffgas und Wasserdampf auf der einen Seite, und metallisches und oxydirtes Eisen auf der anderen sich in einem solchen Verhältnisse befänden, daſs sie unter sich das Gleichgewicht halten. Das Eisenoxydul besteht aus 77,23 Th. Metall und 22,77 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 29,47 Th. Sauerstoff auf.

b) Das Eisenoxyd kommt, wie ich bei den Eisenerzen angeführt habe, sehr häufig in der Natur vor. Es ist oft krystallisirt, hat dann eine graue Farbe und metallischen Glanz, aber wird roth, wenn man es zu Pulver reibt. Es wird künstlich bereitet, wenn Eisenrost geglüht,

oder wenn schwefelsaure oder salpetersaure Eisensalze in einem Tiegel geglüht werden, bis alle Spuren von anhängender Säure verflüchtigt worden sind. Es ist ein rothes Pulver, welches nicht im Geringsten vom Magnet angezogen wird, und dessen Farbe, nach seinem ungleichen Aggregations-Zustande, verschieden ausfällt. Durch Glühen von basischem schwefelsauren Eisenoxyd erhält man es von einer sehr schönen rothen Farbe; von schwefelsaurem Eisenoxyd wird es dunkeler, von salpetersaurem Eisen schwarzbraun, und ich habe bei Prozessen im Großen gebildetes Eisenoxyd gesehen, welches beinahe schwarz gewesen ist und dessen ungeachtet keine Spur von Eisenoxydul enthielt. Alle diese Farbenspiele finden bei einer völlig ähnlichen Zusammensetzung statt, und wir haben schon, z. B. bei dem Bleioxyd, Zinnober u. m. a., mehrere ähnliche Beispiele gesehen. In einer sehr hohen Temperatur wird das Eisenoxyd zersetzt und giebt Sauerstoff ab. Dieses ist die Ursache, warum das Eisen bei seinem Verbrennen in Sauerstoffgas rothes Oxyd nicht hervorbringt. Das geglühete Oxyd wird von Säuren, wenn sie nicht concentrirt sind, nur langsam aufgelöst, aber es löst sich unendlich leichter als das geglühete Oxydul auf. Dessen ungeachtet hat es eine schwächere Verwandtschaft zu den Säuren und wird vom Oxydul niedergeschlagen, wenn dieses in feuchtem Zustande mit Oxydsalzen gemengt wird. Versucht man, aus einem Oxydsalze das Oxyd mit einem Alkali oder einer Erde niederzuschlagen, so bekommt man es niemals rein, denn wenn die Quantität des Alkali's zu geringe ist, so schlägt sich ein basisches Oxydsalz nieder, und wenn es die zur Sättigung der Säure nöthige Quantität übersteigt, so verbindet sich das niedergeschlagene Eisenoxyd mit einem Theil des Ueberschusses. Bedient man sich bei diesem Niederschlagen des Ammoniaks, so kann dieses durch Glühen vertrieben werden. Diese Niederschläge sind dunkelrothbraun, sehr voluminös und schrumpfen im Trocknen zur schwarzen, geborstenen Masse zusammen, die einen glasigen Bruch hat. Sie enthalten immer zugleich eine Portion Wasser, das bei dem Glühen zuerst entweicht.

Schlägt man Eisenoxyd aus einem Oxydsalze mit in Ueberschuſs zugesetztem kaustischen Ammoniak nieder, wäscht den Niederschlag wohl, trocknet und erhitzt ihn in einem Platinatiegel bis zum anfangenden Glühen, so entweichen zuerst Wasser und Ammoniak, und darauf, wenn die Temperatur des Oxyds von dunkeler Rothglühhitze zum vollen Glühen überzugehen anfängt, so tritt bei dem Oxyd dieselbe Art von Feuererscheinung ein, welche ich schon bei dem Chromoxydul, dem antimonsauren Kupferoxyd und antimonsaurem Kobaltoxyd angeführt habe. Wird das Eisen in einer gröſseren Quantität Wasser allmählig oxydirt, so bildet es um sich einen hellpomeranzengelben, leichten Niederschlag, welcher Eisenoxydhydrat ist und 14,7 pC. Wasser enthält. Das Eisenoxyd enthält darin 2 Mal so viel Sauerstoff als das Wasser. Dieses Hydrat kommt bisweilen in der Natur vor und bildet ein strahlig-krystallinisches Eisenerz von dunkelbrauner Farbe, welches von deutschen Mineralogen Brauneisenstein genannt wird. Seine Oberfläche ist öfters glänzend, glasig und beinahe schwarz. Der trockene, dunkelgelbe Rost, welcher sich in feuchter Luft an der Oberfläche des Eisens bildet, ist oft von gleicher Beschaffenheit, aber nicht selten enthält er zugleich kohlensaures Eisenoxydul. Die sogenannten Sumpferze oder Ocher, sind, wie ich angeführt habe, ähnliche Hydrate; aber sie enthalten nicht selten eine dreifache Verbindung von Eisenoxyd, Kieselerde und Wasser, die auſserdem mit Thon, Kalk, Sand und anderen fremden Stoffen mechanisch gemengt sind. Man kann dieselbe Verbindung künstlich darstellen, wenn man eine Legirung von Eisen und Silicium sich in Wasser zu Rost verwandeln läſst, wobei man einen gelben aus Eisenoxyd, Kieselerde und Wasser zusammengesetzten Ocher bekommt. Das natürliche krystallisirte Eisenoxyd ist so hart, daſs es gegen Stahl Funken giebt; man schleift und polirt es, um dann damit Gold und Silber zu poliren, und selbst das gebrannte, rothe Oxyd wird, feingerieben und geschlemmt, als Polirpulver angewandt. Zu diesem Zweck wird es mit den geringsten Kosten aus künstlichem Schwe-

feleisen bereitet, welches man röstet, bis aller Schwefel oxydirt und verflüchtigt ist; dieses fordert lange Zeit und gegen das Ende der Operation eine starke Hitze. Nach Faraday bekommt man ein sehr schönes Polirpulver, welches man nicht zu schlemmen braucht, wenn ein Theil gerösteter Eisenvitriol mit 2 bis 3 Theilen Kochsalz sehr innig gemengt und nachher dem Feuer ausgesetzt wird, so lange noch salzsaure Dämpfe sich entwikkeln. Man bekommt dann schwefelsaures Natron mit einem dunkelbraunen Eisenoxyd gemengt. Das Salz wird in Wasser aufgelöst und das Oxyd bleibt in feinen dunkelbraunen Schuppen zurück. Wird das Eisenoxyd in gelinder Hitze mit Erden oder Glasflüssen zusammengeschmolzen, so bekommt man ein Glas, welches, so lange es heifs ist, eine blutrothe Farbe hat, aber nach dem Erkalten gelblich, grün oder dunkelbouteillengrün wird, je nachdem es mit mehr oder weniger Oxyd versetzt war, und die Farbe des grünen Glases rührt von einem Eisengehalt in den Materialien her, aus denen man das Glas bereitet. Bei diesem Zusammenschmelzen wird das Oxyd in Oxydul verändert, wodurch die grüne Farbe entsteht. Wenn das Schmelzen mit Vorsicht verrichtet wird, so kann man das Eisenoxyd unzersetzt mit den Glasflüssen verbinden. Das Glas wird dann nach dem Abkühlen nur gelblich. Aus dieser Ursache verbessert man auf den Glashütten die Klarheit des Glases durch Zusatz von Manganoxyd, weil dieses das Eisenoxydul oxydirt und selbst in Oxydul verwandelt wird, in welchem Zustande diese beiden Oxyde das Glas am wenigsten färben. Die Gegenwart von Eisenoxyd in unseren Thonarten giebt den Ziegelsteinen ihre rothe Farbe, und je mehr Eisenoxyd ein Thon enthält, desto leichter wird er verglaset; daher schätzt man die Ziegelsteine höher, je weniger sie nach dem Brennen roth aussehen. — Das Eisenoxyd besteht aus 69,34 Th. Eisen und 30,66 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Eisen nehmen $44\frac{1}{4}$ Sauerstoff auf. Das Eisen nimmt also im Oxyd $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff als im Oxydul auf.

Einige Chemiker nehmen ein drittes Eisenoxyd zwi-

schen dem Oxyd und dem Oxydul an. Dieses ist dasselbe, welches unsere gewöhnlichen Eisenerze bildet und öfters in regelmäſsigen Octaëdern vorkommt, die man, besonders in Fahlun, von einer ausgezeichnet regelmäſsigen Form und bedeutenden Gröſse gefunden hat. Wird dieses Oxyd in einer verstopften Flasche mit weniger Salzsäure, als zu seiner Auflösung nöthig ist, digerirt, so wird Oxydul aufgenommen und es bleibt Oxyd mit rother Farbe unaufgelöst zurück. Man hat also Veranlassung, es als eine Verbindung von beiden zu betrachten. Es enthält 28,215 pC. Sauerstoff, oder 100 Theile Metall sind darin mit 39,29 Th. Sauerstoff verbunden, welches wieder in keinem wahrscheinlichen Verhältniſs zu den Sauerstoffmengen im Oxydul und im Oxyd steht, wenn dieses intermediäre Oxyd als eine eigene Oxydationsstufe betrachtet wird; aber wenn man es als eine Verbindung des Oxyds mit dem Oxydul ansieht, so treffen diese Zahlen gerade mit einem solchen Verhältniſs überein, daſs das Oxyd 3 Mal so viel Sauerstoff als das Oxydul enthält. Es besteht demnach aus 69 Eisenoxyd und 31 Eisenoxydul. Wir geben dieser Verbindung den Namen *Oxydum ferroso ferricum*, Eisenoxyd-Oxydul. Es wird beim Verbrennen des Eisens in Sauerstoffgas und in der Luft gebildet, und bildet den Körper, den wir Hammerschlag oder Schmiedesinter nennen. Diese Oxydverbindung wird auch öfters auf dem nassen Wege vorzugsweise gebildet, wobei sich die beiden Oxyde sättigen und dadurch auf diesem Oxydationspunkte erhalten. Einige Oxydulsalze, besonders arseniksaures und phosphorsaures Eisenoxydul, oxydiren sich mit groſser Leichtigkeit, bis die Base *Oxydum ferroso ferricum* wird, wobei ersteres eine grüne, und letzteres eine blaue Farbe annimmt. Uebergieſst man sie in diesem Zustande mit kaustischem Kali, so bekommt man ein schwarzes Oxyd, welches Eisenoxyd-Oxydul ist. Man bereitet auch diese Verbindung zu pharmaceutischem Gebrauch, auf die Art, daſs Eisenfeile mit so viel Wasser gemischt werden, als nöthig ist, um sie gehörig zu durchfeuchten; die Masse wird dann in einem offenen Gefäſse

gelassen und fängt bald an sich zu erwärmen, welches jedoch, nach Guibourt's Versuchen, nicht höher als zu +49° geht. Es entwickelt sich von dem sich zu Oxydul oxydirenden Eisen eine kleine Menge Wasserstoffgas und das Uebrige wird auf Kosten der Luft oxydirt. Man nennt dieses Präparat in der Pharmacie *Aethiops martialis.* Es enthält neben dem Eisenoxyd-Oxydul oft eine bedeutende Menge von Oxydhydrat.

Die Verwandtschaft des Eisens zum Schwefel ist sehr groſs. Erhitzt man eine eiserne Stange in einer Esse vor dem Gebläse, bis sie die Schweiſshitze erhalten hat und zu sprühen anfängt, nimmt sie darauf heraus und bestreut sie mit Schwefel, so wird das Eisen aufgelöst und es tröpfelt flüssiges Schwefeleisen in groſsen Tropfen herab. Von dem Eisen kennen wir fünf Schwefelungsstufen.

1) Die erste Schwefelungsstufe wird, nach Arfvedsons Versuchen, erhalten, wenn man basisches, schwefelsaures Eisenoxydul in einem Strom von Wasserstoffgas glüht. Wasser und schweflichte Säure entweichen, und ein schwarzgraues Pulver, welches, mit einem harten Körper gerieben, einen grauen metallischen Strich giebt, bleibt zurück. Es besteht aus 93,1 Eisen und 6,9 Schwefel, oder 100 Th. Eisen nehmen 7,412 Schwefel auf. Es löst sich auf Kosten des Wassers in Säuren leicht auf, indem ein Gemisch von 7 Th. Wasserstoffgas und 1 Th. Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird.

2) Die zweite Schwefelungsstufe ist gleichfalls von Arfvedson entdeckt. Sie wird durch eine gleiche Behandlung des wasserfreien, schwefelsauren Eisenoxyduls erhalten. Schweflichte Säure und Wasser werden gebildet und das Schwefeleisen bleibt pulverförmig zurück, dem vorhergehenden im Aeuſseren vollkommen ähnlich. Es besteht aus 77,13 Eisen und 22,87 Schwefel, oder 100 Th. Eisen nehmen darin 29,648 Th. Schwefel auf. In Säuren löst es sich auf mit Entbindung von 3 Th. Wasserstoffgas und 1 Th. Schwefelwasserstoffgas. Wird Schwefelwasserstoffgas über diese beide Arten von Schwefeleisen in glühendem Zustande geleitet, so nehmen sie

dar-

daraus den Schwefel auf und verwandeln sich zu Schwefeleisen von derselben Schwefelungsstufe, wie im natürlichen Magnetkies.

3. Die dritte Schwefelungsstufe erhält man am besten auf dem trockenen Wege, wenn man dünne zerschnittene Eisenplatten in einem verschlossenen Gefäſse mit Schwefel erhitzt. Bei anfangendem Weiſsglühen verbrennt das Eisen im Schwefelgase und bedeckt sich mit einer Rinde von Schwefeleisen. Die Masse wird erhitzt, bis aller überflüssige Schwefel abdestillirt ist. Wenn es nach dem Abkühlen herausgenommen und das Eisen gebogen wird, so fällt das Schwefeleisen ab, welches metallischglänzend und im Bruch gelblich ist, ein gelbliches Pulver giebt und vom Magnet gezogen wird. Es ist so zusammengesetzt, daſs, wenn Säuren es auflösen, kein Schwefel unaufgelöst zurückbleibt, und das dabei entwikkelte Schwefelwasserstoffgas wird ohne Rückstand in kaustischem Kali aufgelöst. Das Eisen und der Schwefel befinden sich also darin in demselben Verhältnisse wie im schwefelsauren Eisenoxydul. Wenn bei der Bereitung von Schwefeleisen die Hitze hinreichend ist, das neugebildete Schwefeleisen zu schmelzen, so wird das Eisen aufgelöst, falls ein Ueberschuſs davon anwesend ist, und man erhält eine niedrigere Schwefelungsstufe beigemengt, die bei der Auflösung in Säuren viel Wasserstoffgas giebt, das von kaustischem Alkali nicht absorbirt wird. Ist aber Schwefel in Ueberschuſs vorhanden, so bekommt man eine Verbindung, die bei der Auflösung in Säuren Schwefel zurückläſst, von der ich weiter unten ein Mehreres anführen werde. Daher kann die völlig gesättigte Verbindung nur auf die schon angeführte Art erhalten werden, wobei die Temperatur nicht gestattet, daſs sich das Eisen auflöst, aber wobei dieses den ganzen Ueberschuſs von Schwefel aufnimmt, welcher sich an der äuſseren aus Schwefeleisen bestehenden Rinde könnte gebildet haben. — Man kann diese Verbindung auch auf dem nassen Wege erhalten, wenn man eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes mit Hydrothionalkali niederschlägt. Der Nieder-

schlag ist schwarz. Auf ein Filtrum gesammelt und gewaschen fängt er an sich aufzulösen, sobald der Ueberschufs des Fällungsmittels beinahe abfiltrirt ist, und die durchgehende Flüssigkeit wird grün, obgleich sie sehr wenig aufgelöst enthält. Versetzt man diese Flüssigkeit mit Hydrothionammoniak, so löst sich der Niederschlag nicht auf, und wenn sich etwas würde aufgelöst haben, setzt es sich ab, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Wenn man den schwarzen, noch nassen Niederschlag an der Luft stehen läfst, so nimmt er nach einigen Stunden eine grauweifse Farbe an, weil sich das Eisen oxydirt und die Farbe des Schwefels sichtbar wird. — Diese Verbindung kommt im Mineralreich äufserst selten vor; in diesem Falle ist ihre Anwesenheit in Gruben gefährlich, weil sie sich bei der Einwirkung der Luft und der Feuchtigkeit in schwefelsaures Eisenoxydul zu verwandeln anfängt, wobei die Temperatur oft bis zum Entzünden steigt. In den englischen Steinkohlengruben z. B. ist es bisweilen geschehen, dafs grofse zusammengelegte Vorräthe von Steinkohlen, nach einem starken Regen, sich entzündet haben und verbrannt sind; daher scheidet man jetzt mit Sorgfalt diese Verbindung von den Kohlen ab. Schriftsteller des 15ten Jahrhunderts erwähnen des Brandes in den Steinkohlengruben bei Dusart in Schottland als ein damals schon altes Ereignifs, und dieser Brand hat bis zu unseren Tagen fortgefahren. In Kilkerran in Ayrshire gerieth seit mehr als 70 Jahren eine grofse Kohlengrube in Brand, die noch brennt. In Johnstown, nahe bei Paisley, entzündete sich ein 70 Fufs mächtiges Steinkohlenflötz, welches mit der äufsersten Heftigkeit brannte; an einer Stelle war eine Länge von 100 Klaftern in vollem Weifsglühen, und die Flamme stieg 100 Fufs aus der Grubenöffnung empor; aber es gelang, die Grube voll Wasser zu pumpen und das Feuer auf diese Art zu löschen. Weniger selten kommt diese Verbindung mit der höheren Schwefelungsstufe des Eisens mechanisch gemengt vor, z. B. in einem Theil der Schwefelkieskugeln. Diese haben dann die Eigenschaft, mit der Zeit aufzuschwellen und zu ei-

nem efflorescirten Salzmehl von schwefelsaurem Eisenoxydul, mit feinerem und gröberem Pulver von Schwefeleisen mechanisch gemengt, zu zerfallen. — Man hat bisweilen diese Verbindung in vitriolhaltigem Wasser durch die reducirende Einwirkung der Verwesung von Pflanzen- oder thierischen Stoffen krystallisirt gefunden; aber dazu ist eine längere Zeit nöthig, und die Verbindung enthält nicht selten bedeutende Mengen der höheren Schwefelungsstufe des Eisens. Dieses Schwefeleisen besteht aus 62,77 Th. Eisen und 37,23 Th. Schwefel; oder 100 Th. Eisen verbinden sich mit 59,31 Th. Sauerstoff.

4. Die vierte Schwefelungsstufe kann nur auf dem nassen Wege erhalten werden, wenn eine neutrale Auflösung von schwefelsaurem oder salzsaurem Eisenoxyd zu einer Auflösung von Hydrothionalkali tropfenweise gegossen wird. Sie bildet einen schwarzen Niederschlag, welcher im Trocknen in der Luft zersetzt wird; derselbe ist wenig untersucht. Man bekommt ihn nicht, wenn das Hydrothionalkali in die Eisenauflösung getröpfelt wird, dessen Eisenoxyd sich dann zum Oxydul reducirt, indem Schwefel niederfällt. Diese Verbindung ist dem schwefelsauren Oxydsalze proportional, und das Eisen nimmt darin $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Schwefel als im vorhergehenden auf, d. i. auf 100 Th. Eisen 88,965 Th. Schwefel.

5. Die fünfte Schwefelungsstufe des Eisens. Mischt man auf dem trockenen Wege bereitetes Schwefeleisen mit der Hälfte seines Gewichts Schwefel, reibt beide wohl zusammen und destillirt endlich den Schwefel bei einer Temperatur, die jedoch nicht bis zum Glühen geht, ab, so verbindet sich das Eisen mit noch einmal so viel Schwefel und bildet ein voluminöses, dunkeles, gelbliches, metallisches Pulver, welches nicht mehr vom Magnet gezogen und von Schwefelsäure oder Salzsäure nicht im geringsten angegriffen wird. Dieselbe Verbindung kommt in bedeutender Menge als Mineral vor; man nennt es Schwefelkies, und es ist theils rein, theils mit anderen Schwefelmetallen verbunden. Es ist Schwefeleisen im Maximo des Schwefelgehalts. In seinem reinen Zustande

hat es mehrere verschiedene Krystallisationen, welche sich jedoch alle zum Würfel oder zum regulären Octaëder zurückführen lassen. Es besitzt eine goldgelbe Farbe, ist metallischglänzend, und so hart, daſs es mit dem Stahl Funken giebt. Sein eigenthümliches Gewicht hat man, nach Maaſsgabe der Reinheit, zwischen 3,44 und 4,789 gefunden. Von anderen Säuren, als Salpetersäure und Königswasser, wird es nicht aufgelöst. Durch das Glühen wird es mit einem Rückstande von rothem Eisenoxyd zerstört. In verschlossenen Gefäſsen wird es in der Glühhitze auf die Art zersetzt, daſs die Hälfte seines Schwefels überdestillirt, und die andere Hälfte mit dem Eisen die folgende Schwefelverbindung giebt. 100 Th. Eisen nehmen im Schwefelkies 118,62 Th. Schwefel auf, oder derselbe besteht aus 45,74 Th. Eisen und 54,26 Th. Schwefel. In diesen fünf Schwefelungsstufen verhalten sich daher die Multipla des Schwefels wie 1, 4, 8, 12 und 16.

Eine andere Art von Schwefeleisen kommt, wiewohl seltener, im Mineralreich vor. Sie hat eine dunklere Farbe, unbestimmte krystallinische Textur, wird vom Magnet angezogen und deswegen Magnetkies genannt. Man hielt sie lange von gleicher Zusammensetzung mit der dritten Schwefelungsstufe des Eisens, bis Stromeyer zeigte, daſs sie, bei seiner Auflösung in Säuren, Schwefel unaufgelöst zurückläſst, und daſs 100 Th. Eisen darin mit 68 Th. Schwefel verbunden sind. Stromeyer fand weiter, daſs, wenn gewöhnliches Schwefeleisen in einer Retorte destillirt wird, bis bei vollem Rothglühen der ganze Ueberschuſs von Schwefel verjagt ist, oder wenn Eisen mit überschüssigem Schwefel bei einer Temperatur, welche diesen Ueberschuſs austreibt, zusammengeschmolzen wird, man immer dieselbe Verbindung von 100 Th. Eisen mit 68 Th. Schwefel bekommt. Vergleicht man diese Zahl mit den vorher angeführten, so findet man, daſs es zu diesen nicht in den gewöhnlichen einfachen Verhältnissen steht; aber wenn wir es mit der Voraussetzung so berechnen, daſs es durch eine Verbindung zweier Schwefelungsstufen gebildet sein könnte, so trifft es mit einem solchen überein, worin die

höchste Schwefelungsstufe des Eisens sich mit einem Antheil der dritten verbunden hat, die dreimal so viel Schwefel als die erstgenannte enthält. Es ist also dieselbe Verbindung, die sich in den meisten Fällen bildet, wenn wir künstliches Schwefeleisen bereiten. Man kann dieses auf dreierlei Art erhalten, welches für die Bereitung von Schwefelwasserstoffgas in der Chemie sehr häufig angewandt wird. *a)* Man mischt etwas Eisenoxyd, z. B. feingeriebenen Hammerschlag, sehr genau mit Schwefel und erhitzt das Gemenge in einem gegen den Zutritt der Luft verschlossenen Gefäſse; es entwickelt sich schwefelsaures Gas und es bleibt Schwefeleisen zurück. *b)* Man erhitzt eine eiserne Stange vor dem Gebläse in einer Esse, bis sie die Schweiſshitze erhalten hat und Funken sprüht, worauf sie herausgenommen und über einer mit Wasser angefüllten Schale mit Schwefel bestrichen wird. Das geschmolzene Schwefeleisen flieſst in die Schale, wird abgekühlt, und darauf von zugleich niedergeflossenem Schwefel abgeschieden. *c)* Man erhitzt eine eiserne Stange bis zur Weiſsglühhitze, und führt das heiſse Ende in einen Tiegel, worin man Schwefel gelegt hat. Das Eisen verbrennt dann in dem Schwefelgase, womit sich der Tiegel anfüllt, und das Schwefeleisen flieſst hinab. Sobald die Bildung von Schwefeleisen aufhört, wird die Stange wieder erhitzt, es wird mehr Schwefel hineingeworfen, und man kann damit so lange fortfahren bis der Tiegel voll wird. Diese Methode, welche von Gahn zuerst angewandt wurde, giebt das Schwefeleisen am leichtesten und mit den geringsten Kosten.

Es ist wahrscheinlich, daſs die fünfte und dritte Schwefelungsstufe des Eisens in mehreren Verhältnissen, als in dem angeführten, verbunden werden können. Stromeyer hat ein natürliches Schwefeleisen untersucht, welches 44 pC. Schwefel enthielt. Dieses stimmt mit einem solchen Verhältnisse überein, daſs beide Schwefelungsstufen eine gleiche Quantität Schwefel enthalten.

Es ist zu vermuthen, daſs Eisen, mit Schwefelkalium aus seinen Auflösungen niedergeschlagen, auf dem nassen

Wege mit noch gröſseren Mengen Schwefel verbunden werden kann, als es im Schwefelkies aufnimmt; aber diese Verbindungen sind noch nicht untersucht. — Ob die Auflösung von Schwefeleisen in flüssigem Eisen einige bestimmte Gränzen hat, oder nicht, ist schwer zu entscheiden. Es scheint, als könnte man sie in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, so wie ein Metall mit einem anderen. Sehr wenige Mengen Schwefel, die bei einer höheren Temperatur mit dem geschmeidigsten Eisen in Berührung kommen, zerstören in der Rothglühhitze seine Geschmeidigkeit und machen es rothbrüchig; und es ist zu dieser Unart des Eisens ein so geringer Schwefelgehalt hinreichend, daſs er nicht selten nur durch eine genaue chemische Analyse entdeckt werden kann *). Eisen und Schwefel wirken schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft auf einander, wenn sie zugleich mit Wasser in Berührung kommen, und davon wird in verschlossenen Gefäſsen ein Gemenge von Schwefeleisen und schwefelsaurem Eisenoxydul gebildet. An der freien Luft nehmen sie Sauerstoff auf und werden in ein schwefelsaures Salz verändert. $\frac{1}{4}$ Loth Schwefel und $\frac{1}{2}$ Loth Eisenfeilspähne, die mit Wasser zu einem dicken Teige angerührt und auf einer Untertasse unter eine gläserne Glocke, die $1\frac{1}{2}$ Quart Luft faſst, gesetzt werden, nehmen daraus allen Sauerstoff auf, mit Zurücklassung des Stickgases. Auf diese Art fing Scheele seine interessanten Versuche über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft an. Macht man aus Eisenfeilspähnen mit halb so viel Schwefel und mit Wasser einen dicken Teig, dessen Gewicht mehrere Pfund beträgt, so fängt die Masse an nach einigen Stunden warm zu werden, und wird endlich so heiſs, daſs sie sich entzündet. Bedient man sich bei die-

*) Wenn rothbrüchiges Eisen bis zum Glühen erhitzt in Wasser getaucht wird, haben jedoch die Dämpfe den Geruch von Schwefelwasserstoffgas. Die Schlacke von schwefelhaltigem Roheisen mit Wasser übergossen, riecht auch stark nach Schwefelwasserstoffgas, woran auch die Arbeiter diese Unart erkennen.

ser Gelegenheit einer gröſseren Masse von 50 bis 100 Pfund an Gewicht, welche man in den Boden eingräbt und die Erde darüber etwas fest stampft, so wirft sie nach Verlauf einiger Zeit die Erde in die Höhe und befindet sich dabei glühend. Man hat auf diese Art Vulkane nachzuahmen gesucht. Diese gegenseitige Einwirkung zwischen dem Schwefel und dem Eisen, rührt von der Verwandtschaft beider zum Sauerstoff im Wasser und von der Affinität der neugebildeten Säure zum Eisenoxydul her, welches zugleich gebildet wird. Man bezog sich eine Zeit lang auf diesen Versuch, indem man dadurch einiges Licht über die Ursache der vulkanischen Auswürfe erhalten zu haben glaubte; aber die Produkte der Wirkung dieses unterirdischen Feuers zeigen hinreichend, daſs es nicht aus einer solchen Ursache hergeleitet werden kann *). Das gewöhnliche Schwefeleisen des Mineralreichs ist dieser Veränderung nicht unterworfen, weil es so viel Schwefel enthält, daſs, wenn dieses würde zu Säure oxydirt werden, doppelt so viel Schwefelsäure, als das zu Oxydul veränderte Eisen sättigen konnte, entstehen würde; auch wenn es durch Zersetzung des Wassers in Säuren aufgelöst werden könnte, würde es doppelt so viel Schwefel geben, als das Wasserstoffgas aufnehmen könnte, und dieser Umstand bewirkt, daſs das Schwefeleisen im Maximo weder von Säuren (mit Ausnahme von Salpetersäure und oxydirter Salzsäure), noch von der Luft und dem Wasser angegriffen wird. Es scheint, daſs der Schwefel, welcher bei dieser Gelegenheit aus seiner Verbindung abgeschieden und frei werden sollte, der Zersetzung entgegen arbeitet.

*) Ich darf hier Davy's kühne Muthmaſsung nicht vorbeigehen, daſs die inneren Theile der Erde vielleicht Legirungen von den metallischen Basen der Erden mit Schwefel, Eisen und anderen Metallen sind, welche, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, sich auf dessen Kosten oxydiren, Erdbeben und Vulkane hervorbringen, und bei der von der Oxydation verursachten Hitze zu Lava und anderen vulkanischen Produkten zusammenschmelzen.

Ehe ich die Verbindungen des Schwefels mit dem Eisen verlasse, werde ich einige Worte von einer Verbindung sprechen, deren Zusammensetzung noch nicht genau bekannt ist. Schmelzt man rothes Eisenoxyd mit Schwefel in einer gläsernen Retorte zusammen, wobei die Hitze nicht bis zum Glühen gehen darf, so entwickelt sich schweflichtsaures Gas, und es bleibt ein dunkeles, kastanienbraunes Pulver in der Retorte zurück, welches vom Magnet stark angezogen wird, bei einer sehr geringen Hitze sich entzündet, wie Feuerschwamm brennt und nur langsam von Säuren zu einem Oxydulsalze aufgelöst wird, wobei kein Schwefelwasserstoffgas sich entwickelt. Diese Verbindung wird ebenfalls gebildet, wenn man in schlecht verschlossenen Gefäfsen den Schwefel austreibt, wobei die geglühete Masse während der Abkühlung oxydulirt wird und nur wenig geneigt bleibt, mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Säuren aufgelöst zu werden.

Mit Phosphor verbindet sich das Eisen leicht, wenn Phosphorsäure mit Kohlenpulver und mit Eisenfeile zusammengeschmolzen wird. Die Verbindung hat metallischen Glanz, ist grauweifs, spröde und ziemlich leichtflüssig. Man erhält sie in einer bestimmten Verbindungsstufe, wenn phosphorsaures Eisenoxydul mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Kohlenpulver gemengt *) und in einem Tiegel mit Hülfe des Gebläses reducirt wird. Man bekommt ein geflossenes Metallkorn, welches die Farbe und den Glanz des Eisens hat, spröde und leicht pulverisirbar ist, einen körnigen Bruch hat und eine etwas dunklere Farbe als das Stahl besitzt. Es ist nicht magnetisch, und auch das feinste Pulver desselben wird nicht vom Magnet gezogen.

*) Bei diesem Versuche mufs man einen Ueberschufs des phosphorsauren Salzes zusetzen; denn ist die Kohle vorwaltend, so jagt sie einen Theil des Phosphors aus und man bekommt ein Gemenge von Roheisen und Phosphoreisen. Wird dieses mit Salzsäure behandelt, so löst sich das Roheisen auf, und das Phosphoreisen wird in Form eines metallischen Pulvers abgeschieden.

Dieses Phosphoreisen wird weder in Schwefelsäure noch in Salzsäure aufgelöst, und es löst sich nur mit Schwierigkeit in concentrirter Salpetersäure und in Königswasser auf. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht und behält, auch im Oxydationsfeuer, recht lange seinen Phosphorgehalt. Das Eisen ist darin mit halb so viel Phosphor verbunden, als nöthig ist, um mit dem Eisenoxydul ein neutrales phosphorsaures Salz zu geben; bei seiner Bildung wird also gerade die Hälfte des im Salze enthaltenen Phosphors von der Hitze verjagt. Es verdient versucht zu werden, ob eine höhere Verbindungsstufe des Eisens mit Phosphor erhalten werden kann, wenn neutrales phosphorsaures Eisenoxydul in einem Strom von Wasserstoffgas gelinde geglüht wird. Eine geringe Menge Phosphoreisen in einer gröfseren Menge metallischem Eisen aufgelöst, vermindert in der Kälte die Zähigkeit desselben, und verursacht, dafs es bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft leicht bricht, obgleich es bei dem Rothglühen dieselbe Geschmeidigkeit wie gutes Eisen besitzt. Alle Eisenerze, die phosphorsaure Kalkerde und besonders ein phosphorsaures Eisensalz enthalten, geben ein phosphorhaltiges Roheisen, welches zwar zu Gufswaaren benutzt werden kann, aber welches zur Bereitung von Stabeisen untauglich ist. Wenn man ein solches kaltbrüchiges Eisen in Säuren auflöst, so wird der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt, und wenn die freie Säure in der Auflösung entweder mit Eisenoxydul oder mit einem zugesetzten Alkali gesättigt wird, so schlägt sich, nachdem die Auflösung eine Weile der Luft ausgesetzt war, ein weifses Pulver daraus nieder, welches phosphorsaures Eisenoxyd ist. Bergman, der dieses zuerst entdeckte und fand, dafs das weifse Pulver mit Kohle zu einer stahlgrauen, metallischen Masse reducirt werden konnte, sah es für ein eigenes Metall an, welches er *Siderum* nannte; aber Klaproth zeigte, dafs dieses Metall Eisen und Phosphor enthielt, und Scheele bewies, dafs das weifse Pulver phosphorsaures Eisenoxyd war.

Das Eisen verbindet sich mit der Kohle in mehreren

Verhältnissen. Mit Kohle übersättigt bildet es einen Körper, den man Reiſsblei oder Graphit *(Plumbago)* nennt. Dieses kommt theils in der Natur vor, wobei besonders das aus Borrowdale in Cumberland durch seine Reinheit und Feinheit sich so auszeichnet, daſs es vor allen andern gute Bleistifte giebt; theils wird es künstlich gebildet, entweder wenn Roheisen in einer höheren Temperatur mit einem Ueberschuſs von Kohlenpulver lange cementirt wird, oder es setzt sich während des Erstarrens des schwarzen Roheisens an seiner Oberfläche ab. Scheele entdeckte zuerst die Zusammensetzung des Graphits, und da er in seiner Abhandlung anführte, daſs J. G. Gahn, nach einem Verbrennungsversuche auf der Kapelle eines Probirofens, 10 pC. Eisenoxyd als Rückstand erhielt, wobei 90 pC. im Gewicht verloren waren, so hat man in mehreren Lehrbüchern angegeben, daſs Graphit, nach Scheele's Angabe, aus 90 Th. Kohlenstoff und 10 Th. Eisen besteht. Wird die Zusammensetzung des Graphits nach Gahns Versuchen berechnet, so enthält er nur 7 Th. Eisen auf 93 Th. Kohlenstoff. De Saussure hat gefunden, daſs der reinste Graphit aus Cumberland in England aus 96 Th. Kohlenstoff und 4 Th. Eisen besteht, und Schrader hat in Graphit aus Deutschland auch andere Metalle, z. B. Titan, gefunden. Es verdient gewiſs untersucht zu werden, ob alle als Mineral vorkommenden Graphitarten eben so zusammengesetzt sind, wie derjenige, welcher sich auf der Oberfläche des erkaltenden, mit Kohle stark überladenen Roheisens als Schuppen absetzt. Das Eisen scheint sich in mehreren bestimmten Verhältnissen mit dem Kohlenstoff verbinden zu können, obgleich man durch unmittelbares Zusammenschmelzen entweder Graphit oder Roheisen erhält, welche beide die Extreme dieser bestimmten Verbindungen zu sein scheinen. Es ist wahrscheinlich, daſs man zwischen diesen noch andere Verbindungen von Eisen mit Kohlenstoff bekommt, wenn Eisensalze mit vegetabilischen Säuren der trockenen Destillation ausgesetzt werden, wobei zuletzt nur Eisen und Kohlenstoff mit einander verbun-

den zurückbleiben. Diese sind jedoch bisher nicht mit einiger speciellen Aufmerksamkeit untersucht worden, weil man sie als mechanische Gemenge von Kohlenstoff mit Eisenoxydul angesehen hat. Die einzigen, welche bisher ein Gegenstand der Untersuchungen geworden, sind diejenigen, welche dann gebildet werden, wenn wasserfreie, eisenhaltige, blausaure Salze (d. i. Doppel-Cyanuren von Eisen mit anderen Metallen) bei einer hinreichend hohen Temperatur durch trockene Destillation zersetzt werden; es entwickelt sich Stickstoffgas und der Kohlenstoff bleibt in Verbindung mit den Metallen zurück. Die Doppel-Cyanuren der feuerfesten Alkalien werden bei der zum Glasschmelzen nöthigen Hitze unbedeutend verändert; aber die alkalischen Erden werden auf eine solche Art zersetzt, daſs das Eisencyanur seinen Stickstoff verliert und Kohleneisen sich bildet. Wenn Wasser zugesetzt wird, löst sich das Cyanur vom Radikal der Erde auf und das Kohleneisen bleibt als ein schwarzes Pulver unaufgelöst zurück. Man bekommt diese Verbindung am reinsten und am besten aus Cyan-Eisen-Ammonium, welches in einer Retorte destillirt wird. Es entweicht zuerst mit dem Wasser zugleich blausaures Ammoniak oder Cyan-Ammonium und darauf Stickstoffgas. Wird gegen Ende der Operation das rückständige Kohleneisen bis zum Glühen erhitzt, so geräth es auf einen Augenblick in Feuer und scheint wie in Sauerstoffgas zu brennen; aber dieses verschwindet wieder sehr schnell. War ein Theil des Cyan-Eisens dabei unzerlegt, so zersetzt sich dieses jetzt bei der schnell vermehrten Hitze, und Stickstoffgas wird mit Heftigkeit ausgestoſsen.

Diese Feuererscheinung ist von ganz ähnlicher Art wie diejenige, welche das Eisenoxyd zeigt, wenn sein Hydrat erhitzt wird. Das erhaltene Kohleneisen ist ein loses, schwarzes Pulver, welches sich bei einer sehr geringen Hitze entzündet und wie Schwamm verbrennt, wobei ein gleiches Gewicht Eisenoxyd zurückbleibt. Es ist so zusammengesetzt, daſs wenn das Eisen in Oxydul und die Kohle in Kohlensäure verwandelt wird, letztere vier

Mal so viel Sauerstoff als das erstere *(Quadricarburetum)* aufnimmt. Wird reines Berlinerblau auf dieselbe Art in Destillirgefäſsen erhitzt, so bekommt man Wasser, ein Wenig blausaures und sehr viel kohlensaures Ammoniak, und es bleibt Kohleneisen in der Retorte zurück, welches eine gleiche Feuererscheinung wie das eben erwähnte hervorbringt. In diesem Kohleneisen nimmt die Kohle 3 Mal so viel Sauerstoff als das Eisen auf *(Tricarburetum)*, und 100 Th. davon geben nach dem Verbrennen, welches eben so leicht wie mit dem vorhergehenden geschieht, 108,28 Th. rothes Eisenoxyd. Man kennt noch keine Methode, ein Kohleneisen zu bereiten, worin Kohlenstoff und Eisen zu einander in demselben Verhältniſs stehen, wie im kohlensauren Eisenoxydul.

Niedrigere Verbindungsstufen des Eisens mit dem Kohlenstoff haben wir in den verschiedenen Arten des Roheisens und des Stahls.

Roheisen nennt man, wie schon oben erwähnt ist, das aus dem Erze zuerst ausgeschmolzene Eisen. Man erhält es von so verschiedener Beschaffenheit, als fremde Beimischungen von den Erzen möglich sind; aber im Allgemeinen unterscheidet man drei Hauptarten: *a)* Schwarzes Roheisen hat eine dunkele Farbe; ist etwas weich und nimmt vom Hammer Eindrücke an; ist spröde und im Bruch, wo man deutlich eingemengte Graphitkörner sieht, grobkörnig. Es ist leichtflüssiger als anderes Roheisen und setzt bei langsamen Erstarren an der Oberfläche Graphit ab. Es enthält die gröſste Menge Kohlenstoff, und man erhält es bisweilen als ein Produkt im Hohofen, wenn man genöthigt gewesen ist, Kohlen in einem zu groſsen Verhältniſs gegen das Erz aufzugeben. *b)* Graues Roheisen besitzt eine bedeutende Festigkeit und Zähigkeit, ist körnig im Bruch und läſst sich drehen und bohren. Man bedient sich desselben zu Guſswaaren und vorzüglich zu Feldgeschützen. Es entsteht aus gutartigen Erzen, wenn der Hohofen im gehörigen Gange sich befindet. Wenn es durch zu groſsen Zusatz von Kohlen gegen das Erz sich der Natur des vorhergehenden zu nähern anfängt,

so wird es von den Hüttenleuten gaares Roheisen genannt. c) Weiſses Roheisen ist von zweierlei Art: entweder hat es sich unter dem gewöhnlichen Gange des Hohofens aus manganhaltigen Erzen gebildet, oder es ist bei einem zu groſsen Erzsatze gegen die Kohle entstanden, in welchem Fall es Roheisen von rohem Gange genannt wird. Es ist silberweiſs, so hart, daſs es Glas ritzt, spröde und nimmt vom Hammer keinen Eindruck an. Es hat einen krystallinischen Bruch, welcher bisweilen sehr groſse Krystallflächen zeigt. Bei plötzlichem Wechsel der Temperatur zerspringt es wie Glas.

Beinahe alles Roheisen, welches schnell abgekühlt wird, bekommt mehr oder weniger die Eigenschaften des weiſsen Guſseisens, und im Allgemeinen hat die gröſsere oder geringere Beschleunigung des Erstarrens auf das Ansehen des Roheisens vielen Einfluſs. Die Ursache davon ist, daſs das Roheisen nicht aus einer einzigen chemischen Verbindung besteht, sondern eine zusammengeschmolzene Masse von mehreren ist, die sich unter einer langsamen Abkühlung scheiden, wobei eine jede ihrer Schwere und Aggregationskraft folgt und zu verschiedenen Perioden der Abkühlung erstarren und krystallisiren; dadurch bekommt das langsam erstarrte Roheisen ein so ungleichartiges Ansehen im Bruch. Dieses Ansehen ist an den Kanten verschieden von der Mitte, und an dem oberen Theile verschieden von dem unteren. Man hat in neueren Zeiten verschiedene Sachen aus Roheisen zu verfertigen angefangen, wie Messer, Scheeren, kleine Nägel u. s. w., welche sonst aus geschmiedetem und verstähltem Eisen gemacht werden, und man hat zu diesem Zweck ein Mittel gefunden, mit Verminderung der Härte des Roheisens, diesem seine glasähnliche Sprödigkeit zu benehmen. Man nennt diese Operation das Adouciren, und sie besteht darin, daſs das gegossene Stück, in einem pulverförmigen Stoffe eingepackt, eine längere Zeit glühend erhalten und mit der dasselbe umgebenden Masse der Abkühlung überlassen wird. Man glaubte Anfangs, daſs das Roheisen durch das Verbrennen von Kohle in geschmeidiges Eisen

verwandelt würde. Reaumur schlug dieses vor, und Lucas führte die Operation auf die Art aus, daſs das Roheisen in ein Gemenge von Blutsteinpulver und kohlensaurem Kalk eingepackt wurde; aber die Erfahrung hat gezeigt, daſs die chemische Natur des Eisens dadurch nicht verändert wird, und daſs man denselben Zweck erreicht, wenn es in Sand oder in Kohlenpulver erhitzt wird. Die Veränderung, welche das Roheisen dabei erleidet, ist also von derselben Art, wie das Tempern des Stahls oder wie die langsame Abkühlung des Glases.

Bergman hat uns die ersten wissenschaftlichen Begriffe über die Zusammensetzung des Roheisens gegeben. Er fand, daſs, je dunkeler es war, eine um so geringere Menge Wasserstoffgas bei der Auflösung in Säuren entwickelt wird, und er schloſs daraus, daſs das Roheisen ein weniger vollkommen reducirtes Eisen wäre, welches auſserdem, in Ansehung des dabei unaufgelöst zurückbleibenden Graphitgehalts, Kohlenstoff enthalten muſste. Aus Bergmans Versuchen schloſs man später, daſs das Roheisen eine dreifache Verbindung von Eisen, Sauerstoff und Kohlenstoff wäre; und obgleich ältere Chemiker zu beweisen gesucht haben, daſs eine solche Zusammensetzung in der Temperatur, wobei sich das Eisen bildet, unmöglich ist, so ist die Meinung doch angenommen worden, und man hat es durch die Aufwallung, welche bei dem Frischen des Roheisens zu entstehen scheint, als näher bestätigt angesehen, welche Erscheinung wir durch die Oxydation des im Eisen befindlichen Kohlenstoffs auf Kosten des Sauerstoffs in der mechanisch eingemischten Schlacke verursacht annahmen. Die Ursache, warum man bei der Auflösung des Roheisens in verdünnten Säuren weniger Wasserstoffgas erhält, als während der Auflösung eines gleichen Gewichts Stabeisen, liegt theils darin, daſs das Roheisen Kohlenstoff enthält, weshalb also um so viel weniger Eisen aufzulösen ist, und theils darin, daſs der Kohlenstoff des Roheisens sich mit Wasserstoff verbindet, sowohl zu einem flüchtigen Oele, welches dem Wasserstoffgas folgt und im Wasser der Vorlage condensirt wird, als zu Kohlenwasserstoffgas,

worin der Wasserstoff auf die Hälfte des Volumens beschränkt ist, das es als reines Wasserstoffgas einnehmen sollte. Ich habe eine Art manganhaltigen Roheisens aus Lekebergslag mit Sorgfalt analysirt, und dieselbe aus 91,53 Th. Eisen, 4,57 Th. Mangan und 3,9 Th. Kohlenstoff zusammengesetzt gefunden. Es blieb also hiebei nichts übrig, welches Sauerstoff hätte sein können.

Das Roheisen enthält aufserdem immer ein Wenig Silicium, bisweilen Magnesium und nicht selten auch Mangan, Chrom oder Phosphor. Wenn das Roheisen in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure aufgelöst wird, so entwickelt sich ein stinkendes Wasserstoffgas, und wenn dieses in eine mit Alkohol gefüllte Flasche so geleitet wird, dafs das Gas durch den Alkohol gehen mufs, so nimmt dieser den Geruch des Gases an und wird milchichttrübe, wenn man ihn mit Wasser verdünnt. Diese Trübung rührt von einem flüchtigen Oel her, welches sich von dem Kohlenstoff des Roheisens mit einer bestimmten Menge Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Wasser bildet und sich zum Theil an der inneren Seite der Leitungsröhre absetzt, so dafs wenn man Wasser hineingiefst, dieses abfliefst, eben so wie dieses auf einem mit Fett bestrichenen Glase der Fall ist. Bei der Auflösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure bleibt eine kohlige Masse zurück, die, aufs Filtrum genommen, dem Fette gleicht, und welche einen Theil desselben flüchtigen, stinkenden Oels enthält. Diese Masse besteht eigentlich aus Kohle und Kieselerde, und wenn das Eisen Phosphor enthielt, so findet sich ein Theil davon in diesem Rückstande mit Eisen verbunden. Es ist bemerkenswerth, dafs Salzsäure einen weniger kohlenhaltigen Rückstand und weniger Oel bildet, wenn also das Eisen bei seiner Auflösung in Schwefelsäure einen schwarzen Rückstand giebt, so ist dieser Rückstand nach der Auflösung in Salzsäure grau und bisweilen weifs. Löst man das Gufseisen in Salpetersäure oder in einem Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure auf, so entwikkelt sich Stickstoffoxydgas und ein Wenig kohlensaures Gas, und es fallen kleine, schwarze, metallischglänzende

Krystallschuppen ab, welche Graphit sind und die durch einen neuen Zusatz von Säure aufgelöst werden. Der Abfall dieser Schuppen beweist, daſs in der zusammengeschmolzenen Roheisenmasse eine bestimmte Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen während des Erstarrens sich ausscheidet, die bei einer höheren Temperatur wahrscheinlich aufgelöst und überall gleich vertheilt war. Es bleibt nach völliger Auflösung ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches in geringer Menge mit gelblichbrauner Farbe in kochendem Wasser aufgelöst wird und sich beim Erkalten wieder daraus niederschlägt. In Säuren ist es unauflöslich, aber vom Alkali wird es zur braunen, undurchsichtigen, beinahe schwarzen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher es durch Säuren unverändert niedergeschlagen wird. Getrocknet und an einem Punkt angezündet, glimmt es wie Feuerschwamm und giebt eine röthliche Asche. Mit wenigen Worten, dieses Pulver hat alle Charaktere des sogenannten Extractivstoffs, welcher sich in der Dammerde befindet, und welches einer der letzteren Stoffe ist, in welche organische Körper während der Verwesung übergehen. Es ist merkwürdig, daſs wenn das Roheisen Magnesium enthalten hat, man beinahe nichts davon in der Auflösung trifft, sondern das meiste geht als ein Bestandtheil in diesen künstlichen Pflanzenstoff, und kann nach seinem Verbrennen als Talkerde mit einer Säure aus der Asche ausgezogen werden. Es ist klar, daſs dieser Stoff sich auf Kosten des im Roheisen befindlichen Kohlenstoffs, des Wasserstoffs, des Wassers und des Sauerstoffs der Salpetersäure sowohl, als durch Aufnehmen von Magnesium und Silicium in den unbekannten Verhältnissen, worin sie in der organischen Natur angetroffen werden, gebildet hat. Fällt man die Auflösung von Roheisen mit einem Alkali, so behält dieselbe die gelbe Farbe, nachdem der ganze Eisengehalt abgeschieden ist, und diese Farbe rührt von einem Theil des durch das Alkali aufgelösten Extractivstoffs her.

Wenn es, auf die eben angeführte Art, nicht möglich ist, den Kohlenstoffgehalt im Roheisen zu bestimmen, muſs man

man sich der Verbrennung des Roheisens mit Salpeter bedienen. Man stöſst das Roheisen in einem eisernen Mörser zu feinem Pulver, welches durch die feinste Leinewand gebeutelt, mit dem Zehnfachen seines Gewichts an gestoſsenem Salpeter gemengt und in einer Retorte von Glas, oder am liebsten von ächtem Porzellan bei gelindem Glühen destillirt wird, so lange sich noch etwas Gas entwickelt, wozu oft mehrere Stunden nöthig sind. Das Gas wird durch 2 oder 3 auf einander folgende Flaschen mit Kalkwasser geleitet. Der Salpeter wird dabei zuerst in salpetrichtsaures Kali verwandelt, und da kein Alkali dabei frei wird, so entwickelt sich die neugebildete Kohlensäure in Gasgestalt, bis gegen das Ende der Operation auch das salpetrichtsaure Salz zersetzt wird, da ein groſser Theil der Kohlensäure im Alkali des zerlegten Salpeters zurückbleibt. Man sammelt den sich im Kalkwasser absetzenden kohlensauren Kalk, und die in der Retorte rückständige Salzmasse wird in Wasser aufgelöst, filtrirt und mit salzsaurem Kalk niedergeschlagen. Der dabei erhaltene kohlensaure Kalk wird zu dem in den Flaschen abgesetzten zugefügt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Er enthält 11,91 pC. Kohlenstoff *). — Eine andere passendere und vielleicht leichtere Methode, Roheisen und Stahl zu analysiren, ist folgende: Man schmilzt salzsaures Silberoxyd zu einem Kuchen und legt diesen in ein Gefäſs mit Wasser, worauf man das zur Analyse bestimmte Stück Eisen auf das salzsaure Silber legt und das Gefäſs wohl verschlieſst, damit die Luft ausgeschlossen werde. Wird das Wasser mit einem Paar Tropfen Salzsäure versetzt, so geht die Operation etwas rascher. Das Eisen wird dabei auf Kosten der Salzsäure im Silbersalze, welches zu metallisches Silber reducirt wird, aufgelöst, und der Gehalt des Eisens an Kohlenstoff und Graphit bleibt auf dem reducirten Silberkuchen, von welchem es mit der gröſsten

*) Ich verweise übrigens auf meine Abhandlung über die Analyse des Roheisens in: Afhandlingar i Physik, Kemi och Mineralogi, herausgegeben von Hisinger und Berzelius. 3 Th. S. 128. folg.

Leichtigkeit abgeschieden werden kann, liegen. Ist das Stück Eisen dick, so erfordert die Operation einige Zeit, wenn es bis in die Mitte zerlegt werden soll. 1 Th. reines Eisen erfordert zur Auflösung $5\frac{1}{7}$ Th. geschmolzenes salzsaures Silberoxyd; aber man muſs immer etwas mehr von letzterem nehmen *). Wenn Roheisen lange unter Wasser zu liegen kommt, wird es zersetzt, das Eisen von der im Wasser befindlichen Kohlensäure aufgelöst und weggeführt. Es bleibt eine graue, dem Graphit ähnliche Masse zurück. Als man vor einigen Jahren in der Gegend von Carlscrona Kanonen aus einem seit 50 Jahren versunkenen Schiffe an den Tag brachte, fand man ihre Masse bis zu einem Drittel in diesen porösen Körper verwandelt; sie waren kaum $\frac{1}{4}$ Stunde der Luft ausgesetzt, so fingen sie an so heiſs zu werden, daſs das rückständige Wasser in Dampfgestalt entwich, und daſs man sie mit der Hand nicht anfassen konnte. Mactulloch hat nachher bemerkt, daſs dieses mit dem so gebildeten graphitähnlichen Körper immer der Fall ist, und daſs er sich unter Aufnahme von Sauerstoffgas beinahe bis zum Glühen erhitzt. Was dabei vorgeht, ist aber im Ganzen nicht ausgemittelt.

Stahl ist ein weniger kohlehaltiges Eisen als Roheisen und verbindet mit der Geschmeidigkeit des reineren Eisens die Härte und leichtere Schmelzbarkeit des Roheisens. Man kennt zur Bereitung des Stahls mehrere Methoden und darnach giebt es mehrere verschiedene Sorten von Stahl; alle aber bezwecken, das reinere Eisen mit einer gewissen Menge Kohlenstoff zu verbinden. Taucht man eine eiserne Stange einige Augenblicke in flüssiges Roheisen, so nimmt sie aus dem Roheisen Kohlenstoff auf und wird in Stahl verwandelt. Schmilzt man Roheisen eine gewisse Zeit unter einer Bedeckung von Schlacke, so verbrennt der

*) Ich habe mich mit Vortheil dieser Methode zur Untersuchung von unreinem Zinn und unreinem Zink bedient, von welchen, während der Auflösung des reinen Metalls, Legirungen mit fremden Metallen oft in Form kleiner Krystalle abfallen.

Kohlenstoff bis zu einem gewissen Grade, und man bekommt Stahl, welchen man Rohstahl nennt. Dieser Stahl ist oft schlecht, weil der Prozefs die gehörige Genauigkeit nicht erhalten kann. Man schmiedet dann den Rohstahl in schmale dünne Stäbe aus, welche je 12 bis 15 ein oder mehrere Mal zusammengeschweifst, und endlich in viereckige schmale Stangen ausgeschmiedet werden, worauf der Stahl gegerbter Rohstahl genannt wird. Wenn Stangen von gutem, besonders manganhaltigem Eisen, schichtweise mit Kohlenpulver in grofse, wohl verkittete Kisten gelegt und mehrere Tage der Weifsglühhitze ausgesetzt werden, so nimmt das Eisen, ohne zu schmelzen, Kohlenstoff auf, und es findet sich beim Herausnehmen der Stangen, dafs dieselben gänzlich in Stahl verwandelt sind. Es versteht sich, dafs sowohl ein zu lange fortgesetztes als ein zu kurzes Brennen einen zu harten oder zu weichen Stahl giebt, und dafs also sowohl die zum Brennen nöthige Zeit, als die Temperatur, bei dieser Operation von der äufsersten Wichtigkeit sind. Man nennt diesen Stahl Brennstahl; seine Oberfläche ist öfters mit einer Menge gröfserer und kleinerer Blasen bedeckt, welche von gasförmigen Stoffen herzurühren scheinen, die das Eisen bei der gegenseitigen Verbindung aus der Kohle ausgetrieben hat.

Wenn Brennstahl, dessen äufsere Theile immer kohlehaltiger als die inneren sind, unter Bedeckung von Glaspulver in einem Tiegel geschmolzen wird, so bekommt man Gufsstahl, welcher vor dem Brennstahl den Vorzug hat, dafs seine Masse überall gleichartig ist und sich also zu polirten Arbeiten vorzüglich eignet.

Obgleich eine gewisse Menge Kohlenstoff zur Güte des Stahls nothwendig ist, so ist dieses doch nicht allein hinreichend, um den besten Stahl hervorzubringen, sondern es ist dazu noch eine Beimischung von Mangan und von Phosphor nöthig. Daher geben alle manganhaltige Erze ein zur Stahlbereitung besser passendes Eisen, als die, welche kein Mangan enthalten, und daher hat die Erfahrung von Alters her gelehrt, dafs Kohle aus thierischen Stoffen,

in gewissem Verhältnifs zu den Holzkohlen gemischt, bei der Stahlbereitung einen besseren Stahl giebt, als die Holzkohle allein. Vauquelin fand bei der Analyse einiger guten Stahlsorten Mangan, Phosphor, Silicium und Magnesium, obgleich die letzteren in sehr geringen Mengen. Faraday und Stodart haben vor kurzem gezeigt, dafs ein sehr geringer Zusatz von Rhodium oder Silber zum Stahl, diesen in sehr bedeutendem Grade verbessert, welches besonders für schneidende Instrumente wichtig ist. Rhodium kann seiner Seltenheit wegen nicht allgemein angewandt werden, aber das Silber kann hiezu um so leichter gebraucht werden, da nicht mehr als $\frac{1}{500}$ vom Gewicht des Stahls an Silber hiezu nöthig ist, welches in keinem bedeutenden Grade den Preis des Materials erhöht.

Der Stahl kann in der Rothglühhitze nicht mit der Leichtigkeit wie das Eisen behandelt werden und er fordert bei seinem Aushämmern viele Vorsicht. Enthält er zu viel Kohlenstoff, so zerspringt er unter dem Hammer in kleine Stücke. Er läfst sich leichter als Eisen zerbrechen und seine Bruchflächen sind nicht, wie die des Eisens, uneben und höckricht, sondern ebener, körnig und von hellerer Farbe. Wenn der glühende Stahl schnell abgekühlt wird, z. B. durch Eintauchen in kaltes Wasser, so wird er hart und kann, ohne zu zerspringen, nicht mehr gebogen werden. Er ritzt jetzt Glas und wird von der Feile nicht mehr angegriffen. Beim Härten springt der an ihm haftende Glühspahn ab und seine Oberfläche wird rein, welches nicht bei dem Eisen der Fall ist, das aufserdem bei einer ähnlichen Behandlung weich bleibt. Wird der so gehärtete Stahl erhitzt, so verliert er seine Härte, nach Maafsgabe der Temperatur, bis zu welcher er erhitzt war. Ein Messer z. B., dessen Schneide zu hart ist, wird weicher, wenn es in ein eben aus dem Backofen herausgenommenes Brot gesteckt und mit demselben zugleich der Abkühlung überlassen wird. Um nach den verschiedenen Zwecken, wozu der Stahl angewandt werden soll, seine Härte einzurichten, reinigt und schleift man seine Oberfläche nach dem Härten blank, erhitzt ihn dar-

auf und beurtheilt nach der Farbe des Anlaufens, welchen Grad von Härte der Stahl besitzen soll. Das Anlaufen, welches eigentlich eine Oxydation ist, worin das feine Häutchen mit den Farben des Regenbogens spielt, fängt mit dem Strohgelben an, geht darauf zum Goldgelben mit eingestreuten Purpurstreifen über, worauf es purpurfarben, violett und endlich blau wird; bei dem Glühen verschwindet diese Farbe gänzlich, während sich eine dicke Lage von schwarzem Oxyd bildet. Diese Farben leiten den Künstler, und bestimmen, wann er den erwärmten Stahl herausnehmen soll, um ihn in Wasser oder Fett abzukühlen. Die erste gelbe Anlauffarbe paſst für Meiſsel und andere schneidende Instrumente, die zur Bearbeitung des Eisens bestimmt sind; Goldgelb und anfangendes Purpurroth für Meiſsel und Werkzeuge für weichere Metalle; Purpurroth für Messer und Werkzeuge zur Handarbeit, und Veilchenblau und Blau für Uhrfedern, die erst bei dieser Behandlung ihren rechten Grad von Elasticität erhalten. Da der Stahl in seinem gehärteten Zustande die Zähigkeit des Eisens nicht hat, so schweiſst man gewöhnlich Stahl mit weichem Eisen zusammen, und bisweilen verwandelt man die Oberfläche von schon fertigen Eisenarbeiten dadurch in Stahl, daſs man es in Wolle oder Hornspähne einwickelt und es eine Weile damit glüht, worauf es herausgenommen, gehärtet und polirt wird.

In Ostindien wird eine Art Stahl bereitet, welche unter dem Namen W o o t z aus Bombay hiehergeführt wird und die vor anderem Stahl verschiedene vorzügliche Eigenschaften besitzt. F a r a d a y hat gefunden, daſs dieser Stahl eine kleine Portion Aluminium und Silicium enthält, und er hat es nachzumachen gelehrt. F a r a d a y und S t o d a r t fanden, daſs, wenn ein Roheisen von groſsem Kohlegehalte (das von ihnen angewandte war mit einer neuen Menge Kohle geschmolzen und enthielt 5,64 pC. Kohlenstoff) gepulvert wird, dann mit reiner Thonerde gemengt und bei einem zum Schmelzen des Eisens nöthigen Feuergrade lange erhitzt wird, das Aluminium sich reducirt und man ein weiſses, feinkörniges und sprödes Korn erhält,

welches bei ihren Versuchen nach dem Auflösen 6,4 pC. Thonerde gab. 70 Th. Brennstahl wurden bei einem Versuche mit 4 Th. dieser Legirung, und bei einem anderen 50 Th. Stahl mit 6,7 Th. derselben Legirung geschmolzen. Beide Versuche gaben einen Regulus, welcher in allen Stücken dem Wootz ähnlich war. Dieser Stahl hat die Eigenschaft, wenn er nach dem Aushämmern mit schwacher Schwefelsäure geätzt wird, dunkle und helle Adern zu zeigen, welches Verfahren man das Damasciren nennt, weil solche Säbelklingen vorzüglich in Damascus verfertigt wurden. Die Ursache dieser Damascirung, die durch das Schmelzen nicht zerstört wird, sondern nach dem Aushämmern wiederkommt, leitet Faraday aus einer Krystallisation im indischen Stahl her, wobei die Krystalle unter den Hämmern ausgedehnt werden, ohne daſs ihre Umrisse mit dem Uebrigen zusammenlaufen, und sie werden dann bei dem Aetzen mit schwacher Schwefelsäure sichtbar. In Europa hat man seit langer Zeit den Damascenerstahl nachgemacht und geglaubt, daſs seine Figuren aus zusammengeschweiſstem Eisen und Stahl beständen. Man schweiſst Stangen von Stahl und geschmeidigem Eisen, welche spiralförmig zusammengedreht werden, zusammen, woraus man Säbelklingen, Messer u. a. m. bildet. Wenn man mit einer Säure die Oberfläche dieses Stahls bestreicht, so wird das reine Eisen blank, aber auf dem Stahl bleibt ein Ueberzug von Kohle zurück, wodurch die Arbeit eine wellenförmig schwarzgestreiſte Oberfläche bekommt, weil durch diese Operation reines Eisen und Stahl in wellenförmigen Streifen neben einander zu liegen kommen. Je mehr Stücke man zusammengelegt hat und je länger sie ausgestreckt wurden, um so dichter und feiner werden die Wellen, und umgekehrt.

Der Engländer Mushet hat die verschiedenen Mengen Kohlenstoff, die das Eisen unter diesen verschiedenen Abstufungen seiner Verbindung mit dem Kohlenstoff enthält, zu bestimmen gesucht, und nach seinen Versuchen findet sich in geschmeidigem Guſsstahl $\frac{1}{120}$ Kohlenstoff, in gewöhnlichem Guſsstahl $\frac{1}{100}$, in härterem Stahl $\frac{1}{90}$, in brü-

chigem Stahl $\frac{1}{30}$, in weiſsem Roheisen $\frac{1}{25}$, in fleckigem Roheisen $\frac{1}{20}$, und in schwarzem Roheisen $\frac{1}{15}$.

Mit Boron scheint sich das Eisen nicht verbinden zu können, wenigstens nicht in bedeutender Menge. C. Descotil und L. Gmelin geben an, daſs Eisen, mit Boraxsäure und Kohlenpulver zusammengeschmolzen, sich mit Boron verbunden, eine weiſsere Farbe erhalten und seine Geschmeidigkeit beibehalten habe; aber Arfvedson hat keine solche Verbindung erhalten können, als er in einer Esse boraxsaures Eisen mit Kohlenpulver behandelte. Als boraxsaures Eisenoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht wurde, bekam derselbe eine weiſse, metallische Masse, die sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas auflöste, und Boraxsäure und Eisenoxydul wiedergab; aber wenn sie mit Wasser gekocht wurde, zog dieses Boraxsäure aus und es blieb reines metallisches Eisen zurück. Die Geschmeidigkeit des von Gmelin und Descotil dargestellten Boroneisens veranlaſst die Vermuthung, daſs dieses entweder nicht mit Boron verbunden war, oder wenigstens nur eine sehr geringe Menge davon enthielt.

Das Eisen ist ſähig, sich mit den meisten anderen Metallen zu vereinigen. Mit Kalium und Natrium verbindet es sich bei einer höheren Temperatur und schmilzt dann leichter als reines Eisen, besonders wenn es mit der Luft in Berührung steht. Die Verbindung wird von der Luft und dem Wasser zersetzt. Mit Silicium verbindet sich das Eisen leicht, wenn Kieselerde mit Eisenfeilspähnen und Kohlenpulver geschmolzen wird. Die Verbindung ist, nach dem verschiedenen Kohlenstoffgehalt, spröde oder geschmeidig. Silicium scheint der Geschmeidigkeit des Eisens nicht zu schaden und die Legirung bleibt an der Luft unverändert, wenn der Gehalt des ersteren 5 oder 6 pC. nicht übersteigt. Ich habe Siliciumeisen gehabt, welches nach Auflösung in Salzsäure 19 pC. Kieselerde gab, und dieses Eisen war sehr weich und lieſs sich kalt zu dünnen Blechen aushämmern. Mit Beryllium soll sich, nach Stromeyer, das Eisen auch leicht verbinden können, wenn Beryllerde, Kohlenpulver und Eisenfeilspähne zusammen-

geschmolzen werden. Mit Calcium habe ich durch eine ähnliche Zusammenschmelzung keine recht deutliche Legirung hervorbringen können. Mit Magnesium erhielt ich eine deutlichere Spur einer Verbindung. Dafs sich das Eisen mit Aluminium verbindet, haben wir aus dem Vorhergehenden gesehen. Mit Selenium verbindet sich das Eisen leicht, wenn es in geglühetem Zustande von Seleniumdämpfen getroffen wird; das Eisen entzündet sich und fährt zu glühen fort, so lange es etwas Selenium absorbirt. Das erhaltene Seleneisen ist dunkelgrau mit einem Stich ins Gelbe, metallischglänzend, hart, spröde und im Bruch körnig. Vor dem Löthrohr erhitzt, giebt es Selenium ab und schmilzt nach einer Weile zu einer schwarzen Kugel von glasigem Bruch. Das Seleneisen wird mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Salzsäure aufgelöst. Mischt man das Pulver dieses Seleneisens mit mehr Selenium und erhitzt es, bis der Ueberschufs von Selenium abdestillirt ist, so bekommt man ein mit mehr Selenium verbundenes Eisen, welches von Salzsäure nicht mehr aufgelöst wird, und in strengem Feuer seinen Ueberschufs von Selenium abgiebt. Eisen läfst sich mit Arsenik zusammenschmelzen; die Verbindung ist spröde, und wenn das Arsenik in gröfserer Menge hinzugekommen ist, hat das Eisen seine magnetische Eigenschaft verloren. Ein geringer Gehalt an Arsenik macht das Eisen kaltbrüchig. Im Mineralreiche kommt eine Verbindung von Schwefeleisen mit Arsenikeisen vor, die den Namen Mifspickel erhalten hat. Sie ist weifs, metallischglänzend und gewöhnlich entweder in Prismen oder in länglichen Octaëdern krystallisirt. Das Eisen ist zwischen dem Schwefel und dem Arsenik gleich vertheilt, welche, in Säuren verwandelt, ein jedes für sich, mit dem Eisenoxydul, das sich vom ganzen Eisengehalt bilden könnte, ein neutrales Salz geben würde. Wird Mifspickel in Destillirgefäfsen bis zum Glühen erhitzt, so giebt es zuerst ein Wenig Schwefelarsenik, dann metallisches Arsenik, und es bleibt endlich die dritte Schwefelungsstufe des Eisens, und diese arsenikfrei zurück. Das Eisen kann sich mit Chrom verbinden, und dieses wird

nicht selten in dem Eisen getroffen, welches von chromhaltigen Erzen bereitet war, aber das meiste kann bei dem Frischen abgeschieden werden. Berthier hat versucht, Chrom mit Stahl zusammenzuschmelzen. Er mengte 10 Th. natürliches Chromeisen mit 6 Th. sogenannter Schmiedeschlacke und 10 Th. metallfreiem Glase, welche bei der zu Eisenproben nöthigen Hitze auf einem Gestübbeheerd geschmolzen wurden, wobei er 7 Th. Chromeisen in Form eines geflossenen Königs erhielt. Dieser wurde darauf in einem solchen Verhältniſs mit Stahl verbunden, daſs der Stahl einen Gehalt von 1 bis $1\frac{1}{2}$ pC. Chrom erhielt. Der Stahl schien sehr gut zu sein und hatte dieselbe Eigenschaft, wie der Indische, eine Damascirung zu zeigen, wenn eine polirte Oberfläche mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde. Berthier glaubt, daſs dieser Stahl zu Säbelklingen und schneidenden Instrumenten mit vielem Vortheil angewandt werden könnte. Das Eisen verbindet sich leicht mit Molybdän. Die Verbindung von gleichen Theilen ist hart, spröde, und bläulichgrau von Farbe, hat einen feinkörnigen Bruch, und schmilzt vor dem Löthrohr. 1 Th. Eisen mit 2 Th. Molybdän hat eine hellgraue Farbe, schmilzt nicht vor dem Löthrohr, wird vom Magnet angezogen, ist spröde und hat einen feinkörnigen Bruch. Auch mit Wolfram kann das Eisen zusammengeschmolzen werden. Die Verbindung ist hellbraun, hart, im Anfühlen rauh, spröde und dicht im Bruch. Mit Antimon kann sich das Eisen verbinden, aber das Antimon verdampft in offenem Feuer. Die Verbindung ist weiſs, hart, spröde und von einem geringeren eigenthümlichen Gewicht, als das Mittel von beiden Metallen. Antimon scheint mehr als andere Metalle zur Entfernung der magnetischen Kraft des Eisens beizutragen. Die Verbindung des Eisens mit Tellur ist noch nicht untersucht. Mit Tantal verbindet es sich leicht, wenn das Tantaloxyd mit Eisenfeilspähnen in einem Kohlentiegel zusammengeschmolzen wird; die Verbindung ist so hart, daſs sie Glas ritzt, ungeschmeidig und sehr schwer zu zerschlagen. Sie giebt ein dunkelbraunes Pulver, wird in Säuren aufgelöst und hinterläſst pulverförmi-

ges Tantalmetall. Tantaleisen kommt mit tantalsaurem Eisenoxydul verbunden im Mineralreich vor, und bildet die Art des Tantalits aus Kimito in Finland, die ein specifisches Gewicht von 7,9 besitzt und ein helles, canehlbraunes Pulver giebt. Je heller braun das Pulver ist, um so gröſser ist das eigenthümliche Gewicht und um so mehr Tantaleisen ist darin enthalten. Mit Titan scheint das Eisen nicht zusammenzuschmelzen zu sein. Bei mehreren der von Faraday und Stodart angestellten Versuche, um titansaures Eisenoxyd mit Kohlenpulver, oder Mischungen von Titansäure mit Eisen und Kohle zu reduciren, haben sie im geschmolzenen Regulus nicht die geringste Spur von Eisen gefunden. Vauquelin und Hecht haben eine hellgraue mit gelben metallischen Punkten eingesprengte Masse erhalten, die nicht geschmolzen werden konnte, und welche sie als eine Verbindung von Eisen mit Titan ansahen. Mit Gold verbindet sich das Eisen leicht, sowohl das geschmeidige Eisen, als das Roheisen und der Stahl. 11 Th. Gold mit 1 Th. Eisen giebt eine sehr geschmeidige, graugelbe, beinahe weiſse Verbindung von 16,885 eigenthümliches Gewicht, welches geringer als das Mittel des eigenthümlichen Gewichts beider vor der Verbindung ist. Nach Hatchetts Berechnung geben 1000 Volumtheile vor der Zusammenschmelzung, nach derselben 1014,7 Th. — Die Legirung von 3 Th. Eisen mit 1 Th. Gold hat Silberfarbe und wird vom Magnet angezogen. Feinere Stahlarbeit kann mit Gold gelöthet werden. Sowohl Eisen als Stahl schmelzen mit Platina leicht zusammen. Gleiche Theile bilden, nach Faraday und Stodart, eine Legirung, die eine vortreffliche Politur annimmt, und die an der Luft nicht anläuft. Ihre Farbe eignet sie besonders zu Spiegeln. Ihr eigenthümliches Gewicht ist 9,862. 4½ Th. Platina mit 1 Th. Stahl geben ein geschmeidiges Metall von 15,88 eigenthümliches Gewicht. 8 Th. Stahl mit 1 Th. Platina ist auch geschmeidig, bekommt aber bei dem Poliren eine damascirte Oberfläche. 1½ pC. Platina in dem Stahl scheint seine Eigenschaften als Stahl zu erhöhen. Die Legirungen des Platina mit Stahl verändern sich

nicht an der Luft. Platina läſst sich mit Eisen zusammenschweiſsen. Faraday und Stodart schweiſsten Dräthe der beiden Metalle zusammen und behandelten sie wie Damascenerstahl, wobei sie eine schöne Damascirung erhielten. Mit Rhodium schmelzen Eisen und Stahl zusammen. Faraday und Stodart fanden, daſs wenn man Guſsstahl mit 1 bis 2 pC. Rhodium zusammenschmilzt, dieser weit härter wird als das beste Wootz und seine Zähigkeit behält. Diese Verbindung scheint also für schneidende Instrumente der beste Stahl zu sein. Mit Silber schmelzen Eisen und Stahl sehr leicht zusammen, aber sie trennen sich bei dem Erstarren, und durch eine Art Saigerung werden Silberkugeln rund um die Oberfläche der Mischung ausgepreſst. Wird diese Verbindung ausgehämmert und darauf mit verdünnter Schwefelsäure bestrichen, so sieht man, daſs sie nichts anderes als ein zusammengewirktes Gewebe von neben einander liegenden Stahl- und Silberfäden ist, die ein eigenes Ansehen hat. Auch wenn das Silber nicht mehr als $\frac{1}{400}$ vom Gewicht des Eisens ausmacht, siehet man, daſs es mit dem Silber nicht chemisch verbunden ist. Die Masse rostet schnell an der Luft, welches von einer elektrischen Wirkung zwischen den beiden Metallen, die hierin getrennt liegen, abzuhängen scheint. Wird Guſsstahl mit $\frac{1}{500}$ seines Gewichts Silber gemengt und geschmolzen, so verbinden sie sich mit einander vollkommen und kein Zeichen von abgeschiedenem Silber läſst sich, selbst mit dem besten Vergröſserungsglase, mehr entdecken. Der so erhaltene Stahl ist weit besser als der beste Guſsstahl und Wootz, und giebt an Güte der Verbindung mit Rhodium nichts nach. Faraday und Stodart haben versucht, Stahl mit Silberblättern zu belegen und ihn durch Cementiren damit zu verbinden; aber das Silber schmolz an der Oberfläche ohne einzudringen. Das Eisen läſst sich mit Quecksilber nicht direct amalgamiren. Ein Zusatz eines fremden Metalls befördert die Amalgamation. Wird blankes Eisen in ein Kaliumamalgama eingetaucht, so wird die Oberfläche des Eisens sehr stark amalgamirt und das Amalgama bleibt

anhängen, so lange es Kalium enthält; aber wird es in Wasser getaucht, so daſs das Kalium weggeführt wird, so scheidet sich das Quecksilber ab und läſst die Oberfläche des Eisens eben so polirt wie vorher. Ein Amalgama von Zinn und Eisen wird erhalten, wenn verzinntes Eisen mit kochendem Quecksilber digerirt wird, bis das Eisen seinen Zusammenhang verloren hat und die Masse überall gleich gemischt ist. Sie ist silberweiſs, zähe, beinahe geschmeidig und wird vom Magnet angezogen. Man hat angegeben, daſs ein Amalgama von Eisen erhalten werden würde, wenn ein Gemenge von Eisenfeilspähnen, Alaun und Quecksilber erst trocken und dann mit Wasser zusammengerieben werden. Man hat auch vorgeschrieben, ein Amalgama aus gleichen Theilen Zink und Quecksilber zu bilden, die mit der Hälfte ihres Gewichts reine Eisenfeilspähne zusammengerieben werden, wozu nach einer Weile salzsaures Eisenoxyd gesetzt wird, um das Zink auszuziehen und dann die Masse mehrere Mal nach einander mit neuen Mengen desselben gerieben wird. Die Masse wird darauf in einen Tiegel eingestampft, mit Talg bedeckt und so lange erhitzt, bis das Talg in Kohle verwandelt ist. Das Amalgama ist hart wie Antimon, im Bruch körnig, rostet nicht und wirkt nicht auf den Magnet. Mit Kupfer verbindet sich das Eisen sehr schwer; die Verbindung ist grau, geschmeidig und kaltbrüchig. Man behauptet, daſs eine kupferne Münze, in einen Hohofen hineingeworfen, den ganzen Abstich, d. i. alles in einer Zeit zu vergieſsende Roheisen, verderben soll. Die Verbindung ist magnetisch, auch wenn sie nur $\frac{1}{10}$ Eisen enthält. Nach Levasseur soll das mit Kupfer legirte Eisen zäher sein als anderes, und seine Sprödigkeit nur zwischen der braunrothen und der dunkelrothen Glühhitze eintreten, über und unter welchen Temperaturen es sich sehr gut schmieden lassen soll. Mit Wismuth hat man das Eisen nicht verbinden können. Wenn Eisen mit Zinn zusammengeschmolzen wird, so bekommt man, nach Bergmans Versuchen, zwei getrennte Lagen von Metall-Legirungen; die eine enthält gegen 1 Th. Eisen 21 Th.

Zinn, ist geschmeidig, etwas härter als Zinn und von einer dunkleren Farbe als dieses; die andere besteht aus 2 Th. Eisen und 1 Th. Zinn, ist etwas geschmeidig und so hart, daſs das Messer sie nicht ritzen kann. Mit Zinn überzogene Eisenbleche werden zu einer Menge von Bedürfnissen angewandt. Diese Eisenbleche werden auf die Art verzinnt, daſs das Eisen in verdünnte Schwefelsäure eingelegt wird, um das Oxydhäutchen abzulösen; darauf wird das Blech mit Sand gescheuert, zuerst in geschmolzenes Talg und dann in Zinn gestellt, welches unter einer Decke von Talg geschmolzen ist. Die ganze Masse des Eisens wird dabei vom Zinn durchdrungen, so daſs, wenn das Blech nach einiger Zeit herausgenommen wird, dasselbe durch und durch zinnhaltig ist. Auf der Oberfläche bleibt eine dünne Lage von Zinn zurück, welche das Eisen bedeckt. Je reiner das Zinn war, um so polirter fällt die Oberfläche des Zinnes aus. In England wendet man das sogenannte *Grain tin* (Siehe 2. Th. S. 431.) dazu an, aber in anderen Ländern bedient man sich des Blockzinns, welches einen unebenen, durchaus nicht polirten Ueberzug giebt, der, um eine glatte Oberfläche zu bekommen, mit einem polirten Hammer geschlagen werden muſs. Vor einigen Jahren erfand der Franzose Alard eine Methode, dem verzinnten Eisenblech eine krystallisirte Oberfläche zu geben, welches er *Moiré Métallique*, Metall-Atlas, nannte. Dieses wird so bereitet, daſs man die Blechplatte erhitzt, bis das Zinn auf ihrer Oberfläche geschmolzen ist, wonach es auf der einen Seite durch Uebergieſsen mit Wasser abgekühlt wird. Das Zinn schieſst dann in krystallinischen Verzweigungen an, ähnlich dem Eise auf unseren Fensterscheiben; die Krystallisation ist aber nicht sogleich sichtbar, weil sie von dem zuerst erstarrten Metallhäutchen verdeckt ist. Je schneller die Abkühlung geschieht, um so kleiner werden diese Krystallverzweigungen, wodurch es also gänzlich von dem Willen des Künstlers abhängt, mit der Temperatur des abkühlenden Wassers ihre Gröſse zu bestimmen. Wird das Blech an einem Punkt so erhitzt, daſs das Zinn von diesem gegen die Pe-

ripherie zu schmilzt, so entsteht ein Krystallstern, der diesen Fleck zum Mittelpunkt hat. Mit einem in Zinn eingetauchten Löthkolben kann man auf der hinteren Seite Buchstaben oder Figuren zeichnen, die auf der entgegengesetzten sichtbar werden. Man bedeckt das Blech mit Harz auf der Seite, wo die Zeichnung angebracht werden soll, und der Löthkolben mufs so heifs sein, dafs das Zinn bei dessen Berührung schmilzt. Um die Krystallisation darzustellen, bestreicht man die entgegengesetzte Seite mit einem Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure, die nicht sehr concentrirt sein darf, weil dann die ganze Zinnbedeckung leicht abgelöst wird, und wenn die Krystalle mit hinreichendem Glanz hervorgetreten sind, taucht man das Blech in reines Wasser ein; sie wird dann ein paar Mal mit ein Wenig kaustischer Kalilauge überstrichen, um das dünne Häutchen von Zinnoxyd, welches das Wasser öfters aus der Säure niederschlägt, wegzunehmen, wonach das Blech mit reinem Wasser wieder abgespült wird. Um den Glanz dieser Krystalle zu erhalten, mufs das Blech nachher mit einem durchsichtigen Firnifs überzogen werden. Die Ursache, warum die Säure nur die nicht krystallinische Bedeckung zuerst ablöst, ist, dafs schnell erstarrte und unregelmäfsig krystallisirte Theile von allen Auflösungsmitteln eher aufgelöst werden, als die regelmäfsig krystallisirten. Man kann sich einer jeden beliebigen Säure, die Zinn auflöst, zum Hervorbringen der Krystallisationen bedienen, und dann das Blech in die Säure legen, welche indessen sehr verdünnt sein mufs; aber man macht es am sichersten nach der von mir hier oben angeführten Methode. Nach Wagenmanns Angabe bewirkt $\frac{1}{500}$ Silber oder $\frac{1}{200}$ Kupfer, im Zinn aufgelöst, eine vorzügliche Neigung zur Krystallisation. Von dem, was ich über den Unterschied zwischen englischem Blech und dem in anderen Ländern verfertigten angeführt habe, wird man leicht einsehen, dafs nur das englische zur Gewinnung eines schönen Metall-Atlases dienlich sein kann, welches die Erfahrung auch bestätigt hat. — Eisen läfst sich mit dem Blei schwer verbinden; werden sie zusammengeschmolzen,

so bekommt man, nach Guytons Versuchen, zwei verschiedene Lagen, von welchen die obere Eisen ist, welches ein Wenig Blei enthält; die untere aber ist Blei, mit einer geringen Beimischung von Eisen. Muschenbroeck giebt an, daſs es ihm gelungen sei, 400 Th. Eisen mit 134 Th. Blei zusammenzuschmelzen, und daſs eine Verbindung von 10 Th. Eisen und 1 Th. Blei nur ein specifisches Gewicht von 4,25 haben sollte. Zink kann mit Eisen nicht zusammengeschmolzen werden, weil das Zink verfliegt, ehe das Eisen schmilzt. Aber man kann, nach Malouin, Eisenbleche mit Zink überziehen und durchdringen, wenn sie in einem mit geschmolzenem Zink angefüllten Gefäſse einige Zeit gehalten werden. Nach Hollunders Versuchen bekommt man eine weiſse, spröde, metallische Masse, wenn man ein Gemenge von gestoſsenem Guſseisen und Zink in einem dem Zutritt der Luft verschlossenen Gefäſse einige Zeit glühet. Die Verbindung läſst sich zu nichts anwenden. Mit Nickel verbindet sich das Eisen leicht. Diese Verbindung kommt in Meteorsteinen gediegen vor, in welchen das Eisen 3 bis 10 pC. Nickel enthält, welches der Nickelgehalt in dem von Pallas *) entdeckten Sibirischen Meteoreisen zu sein scheint. Diese Verbindungen können künstlich nachgemacht werden. Sie sind geschmeidig, aber sie fangen bei einem Gehalt von beinahe 10 pC. Nickel an die Geschmeidigkeit zu verlieren. Sie rosten weniger leicht als Eisen. Wenn dagegen Nickel mit Stahl zusammengeschmolzen wird, so bekommt man, nach Faraday und Stodart, eine Legirung, die eine groſse Neigung hat, sich mit Rost zu überziehen. Das Eisen verbindet sich durch Zusammenschmelzen mit Kobalt; die Verbindung ist hart und magnetisch. Es ist nicht bekannt, welchen Einfluſs das verschiedene Ver-

*) Im Allgemeinen giebt man den Nickelgehalt zu klein an, weil man das Nickeloxyd mit Ammoniak vom Eisenoxyd abgeschieden hat, welches, so wie ich es beim Nickeloxyd angeführt habe, eine nicht unbedeutende Menge Nickeloxyd, mit dem Eisenoxyd chemisch verbunden, unaufgelöst zurückläſst.

hältniſs des Kobaltgehalts auf die Geschmeidigkeit des Eisens haben kann.

Eisensalze.

Die beiden Oxyde des Eisens geben Salze von verschiedener Beschaffenheit. Ihre allgemeinen und gemeinschaftlichen Charaktere sind: ein süſslich zusammenziehender Geschmack, die Eigenschaft, mit Blutlauge einen Niederschlag zu geben, der entweder sogleich blau ist, oder welcher nach einer Weile an der Luft blau wird; und von Schwefelwasserstoffgas nicht niedergeschlagen zu werden, aber mit Hydrothionalkali einen schwarzen Niederschlag zu geben. Das Eisen hat die Eigenschaft, leicht solche Doppelsalze hervorzubringen, die sowohl Oxydul als Oxyd zur Basis enthalten, deren Farbe theils grün ist, so wie sie durch die schwarzblaue des Oxyduls und durch die rothgelbe des Oxyds bestimmt wird, theils auch roth ist.

Oxydulsalze zeichnen sich durch eine bläuliche, etwas ins Grüne fallende Farbe und durch einen eigenen, süſsen, nachher zusammenziehenden Geschmack aus; die meisten sind in Wasser auflöslich. Die Auflösung absorbirt Stickstoffoxydgas und wird dunkelbraun oder schwarz. Sie werden von Galläpfeltinktur in verschlossenen Gefäſsen nicht verändert, von Blutlauge mit weiſser Farbe niedergeschlagen, trüben sich an der Luft und setzen einen gelben Ocher ab, wobei sie eine grasgrüne Farbe annehmen und in Doppelsalze übergehen, die Oxydul und Oxyd zur Basis haben.

Schwefelsaures Eisenoxydul wird im Allgemeinen Eisenvitriol genannt. Man bekommt es rein, wenn Eisen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die kochendheiſs filtrirte Auflösung zur Krystallisation hingestellt wird. Das erhaltene Salz bildet durchsichtige, rhomboidale Prismen, hat eine schwache, bläulichgrüne Farbe, verwittert an trockener Luft, wird an der Oberfläche erst weiſs, dann gelb, schmilzt in der Wärme in seinem Krystallwasser und zerfällt zu einem wei-

weiſsen Pulver, welches nachher in Wasser sehr langsam aufgelöst wird, und welches, dessen ungeachtet, ein unverändertes Oxydulsalz ist. Es enthält, nach Mitscherlich, 42,08 pC. Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt 6 Mal so groſs als der des Eisenoxyduls ist. In der Glühhitze wird es zersetzt, zuerst in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt, und hinterläſst endlich, nach der Verjagung der Säure, rothes Eisenoxyd, welches *Colcothar Vitrioli* genannt zu werden pflegt, und welches, wenn es im Groſsen bei der Bereitung des Scheidewassers oder durch Glühen der ausgelaugten Masse auf Vitriolhütten gewonnen wird, den Namen Braunroth führt. Krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul wird in dem Doppelten seines Gewichts kaltem Wasser aufgelöst, aber ist in Alkohol unauflöslich. Leitet man Stickstoffoxydgas durch eine Auflösung dieses Salzes in Wasser, so wird das Gas in groſser Menge absorbirt, die Auflösung färbt sich dunkelbraun, und wird endlich undurchsichtig und schwarz. Wird sie unter Ausschlieſsen der Luft erhitzt, so entweicht der gröſsere Theil des Gases unverändert, aber läſst man sie in Berührung mit der Atmosphäre, so saugt sie Sauerstoffgas ein, und es bildet sich in der Flüssigkeit Salpetersäure. Man hat daher vorgeschlagen, sich dieser Auflösung als ein eudiometrisches Mittel zu bedienen; aber sie hat den Nachtheil, daſs, wenn man sie länger mit der Luft umschüttelt, als bis das Sauerstoffgas gerade absorbirt ist, sich Stickstoffgas entwickelt, und man ein unsicheres Resultat bekommt; man muſs also die höchste Verminderung des Volumens der Luft genau beobachten und den Versuch abbrechen, wenn es sich wieder zu vermehren anfängt. Davy fand, daſs eine Auflösung des Oxydulsalzes, dessen eigenthümliches Gewicht 1,4 war, $\frac{68}{1000}$ ihres Gewichts Stickstoffoxydgas aufnahm; daſs beim Kochen $\frac{48}{1000}$ unverändert entwichen, aber daſs die rückständigen $\frac{12}{1000}$ mit einer Portion Wasser zugleich zersetzt wurden, wobei sich Ammoniak bildete und ein basisches schwefelsaures Oxydsalz aus der Auflösung niedergeschlagen wurde. Es ist nicht bekannt, daſs Schwefelsäure mit dem Eisenoxydul basische oder saure

Salze gebe, denn der weifse Niederschlag, welcher sich bildet, wenn concentrirte Schwefelsäure in eine gesättigte Auflösung des Oxydulsalzes gegossen wird, ist nur ein neutrales, wasserfreies Krystallpulver, und die weifsen oder graugrünen Niederschläge, die hervorgebracht werden, wenn das Salz mit kaustischem Kali niedergeschlagen wird, sind das Hydrat des Oxyduls, da sie bei dem Kochen schwarz werden.

Im Grofsen wird dieses Salz aus Schwefeleisen bereitet. Wenn in der Zusammensetzung des Letzteren mehr Schwefel eingeht, als bei der Oxydation zu Säure vom Eisenoxydul gesättigt werden kann, so mufs man den Ueberschufs künstlich abscheiden. Dieses geschieht gewöhnlich durch eine Röstung, wobei das Schwefeleisen in Haufen, unter welchen man Feuer macht, gelegt wird. Die Absicht wäre wohl jetzt, nur den überschüssigen Schwefel zu verbrennen, aber da dieses ohne gröfsere Kosten nicht geschehen kann, so läfst man die Zersetzung einen etwas höheren Grad erreichen, wobei eine Menge Eisen in rothes Oxyd verändert wird. Das geröstete Schwefeleisen wird auf einen fest gestampften, geneigten Boden von Erde gelegt, von welchem Rinnen das darauf fallende Regenwasser, welches in eigenen Behältern gesammelt wird, ableiten. Die gerösteten Kiese bleiben nun der Einwirkung der Luft und des Wassers ausgesetzt, wobei allmählig ein schwefelsaures Eisenoxydul gebildet wird, welches dem Regenwasser folgt und sich in einer Auflösung ansammelt, die, nachdem sie durch wiederholtes Aufgiefsen über den Haufen des Schwefeleisens hinreichend concentrirt worden ist, nun in bleiernen Pfannen zur Krystallisation eingekocht wird. Der rückständige Theil des Schwefeleisens, welcher nicht in Vitriol verwandelt wird, ist gröfstentheils rothes Eisenoxyd und wird als Braunroth angewandt. — In Fahlun bekommt man Eisenvitriol auf die Art, dafs man das Grubenwasser, welches, aufser schwefelsaurem Eisen, eine Menge schwefelsaures Kupfer enthält, über Eisen leitet, wodurch das Kupfer niedergeschlagen und Statt dessen das Eisen auf-

gelöst wird. Das eisenhaltige Grubenwasser wird durch Gradirung (1. Th. S. 673.) concentrirt, bis es die Kosten des Einkochens lohnt. — Der im Groſsen bereitete Eisenvitriol ist nicht rein; er enthält fremde Erd- und Metallsalze, unter welchen die von Kupfer, Zink, Mangan, Thonerde, Talkerde und bisweilen Kalk, die gewöhnlichsten sind. Von Kupfer wird er durch eingelegtes Eisen leicht befreit, aber von den übrigen ist er um so schwerer zu reinigen, da das Eisenoxydulsalz mit den meisten zusammenkrystallisirt und sich beinahe mit derselben Leichtigkeit wie diese Salze auflösen läſst. Sie mischen sich also in den krystallisirenden Vitriol ein, dessen ökonomische Anwendbarkeit auf verschiedene Art dadurch modificirt wird. Man findet im Handel den Vitriol gewöhnlich von zwei Hauptarten: Grasgrün, in groſsen Krystallen, deren Oberfläche weniger leicht mit Ocher bedeckt wird, und bläulichgrün, gewöhnlich mit verwittertem und zum Theil mit Ocher gemischtem Salzpulver gemengt. Ersteres enthält sowohl Oxydul als Oxyd, und letzteres ist das einfache Oxydulsalz, welches während des Strebens, in dieses Doppelsalz überzugehen, verwittert und an der Oberfläche oxydirt wird. Das grüne Salz ist gewöhnlich ein reineres Eisensalz als der blauere Vitriol, und es kann, bei Gelegenheiten, wo man ein oxydfreies Salz braucht, durch Kochen mit Eisen ganz in Oxydulsalz verwandelt werden; man kann auch durch Kochen mit Eisen der zu sehr oxydirten Vitriollauge ihre Eigenschaft, zu krystallisiren, wiedergeben.

Schweflichtsaures Eisenoxydul erhält man, wenn eine Auflösung von schweflichter Säure in Wasser über so eben niedergeschlagenes kohlensaures Eisenoxydul gegossen wird. Man erhält eine bräunliche Auflösung, die, wenn sie concentrirt ist, von Alkohol niedergeschlagen wird. Das Salz ist übrigens nicht untersucht. Wird eine Auflösung davon mit Schwefel digerirt, so bekommt man unterschweflichtsaures Eisenoxydul. Man erhält es auch, wenn metallisches Eisen in flüssiger schweflichter Säure aufgelöst wird. Die Auflösung geschieht

ohne Gasentwickelung; sie ist erst braun und wird dann grün. Abgedampft kann man sie nicht zum Anschiefsen bringen, sondern sie bildet eine glutinöse Masse von einer schmutzigweifsen Farbe. In freier Luft gelassen, setzt sie einen rothen Ocher ab und es schiefst schweflichtsaures Eisenoxydul an. Eine längere Zeit der Luft ausgesetzt, wird seine Auflösung endlich in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt. Schwefelsäure und Salzsäure treiben schweflichte Säure aus und schlagen zugleich Schwefel nieder. Salpetersaures Eisenoxydul bekommt man, wenn Eisen in kalter und verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird; es giebt Anfangs eine schmutzigbraune Auflösung, weil es, so wie das schwefelsaure Salz, das Salpetergas zurückhält; aber es wird binnen Kurzem von selbst zersetzt, und man bekommt ein Oxydsalz. Löst man Schwefeleisen im Minimum in verdünnter und reiner Salpetersäure auf, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, und man bekommt eine schwachgrünliche Auflösung, die gleichfalls von weniger Dauer ist und die bei der geringsten Erhöhung der Temperatur in Oxydsalz verwandelt wird. Salzsaures Eisenoxydul bekommt man, wenn Eisen in Salzsäure aufgelöst wird; die Auflösung geschieht mit Heftigkeit und bildet eine hellgrüne Flüssigkeit, die während der Abkühlung in schöne, hellgrüne Krystalle anschiefst. Das Salz ist in Wasser leichtauflöslich und löst sich auch in Alkohol auf. Es absorbirt, so wie die beiden vorhergehenden, Stickstoffoxydgas, zu welchem es sich gerade wie das schwefelsaure Salz verhält. Bei einer höheren Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser, und wenn es in einer Retorte destillirt wird, geht erst Salzsäure und Wasser mit etwas Eisenoxyd über, und dann, wenn alles Wasser entwichen ist und man die Hitze fortsetzt, sublimirt sich, bei der Temperatur worin das Glas weich wird, ein weifses, farbenloses Oxydulsalz in Krystallen, und am Boden der Retorte bleibt ein dunkelgrünes, in schuppigen Krystallen angeschossenes, basisches Salz zurück, welches zum Theil in Wasser auflöslich ist. War der Zutritt der Luft nicht abgehalten, so hat das Sublimat eine glänzende

Goldfarbe und enthält ein Oxydsalz. Geschmolzenes salzsaures Eisenoxydul absorbirt, nach Faraday, begierig Ammoniakgas und schwillt zum weiſsen Pulver auf, welches, wenn es erhitzt wird, das Ammoniak wiedergiebt. Aber wird es von der Feuchtigkeit der Luft getroffen, so wird es zersetzt, es bildet sich Salmiak, das Eisenoxydul scheidet sich ab und oxydirt sich. Man kann auch wasserfreies salzsaures Eisenoxydul erhalten, wenn salzsaures Gas über glühendes Eisen geleitet wird, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt und ein weiſses Salz in kleinen Krystallen auf dem Eisen absetzt, oder, wenn die Hitze sehr stark ist, in kälteren Theilen des Apparats sich sublimirt. Jodsaures Eisenoxydul wird in Wasser leicht aufgelöst; die Auflösung hat eine schwache grüne Farbe und giebt nach dem Abdampfen ein Salz, welches dem salzsauren völlig gleicht. Phosphorsaures Eisenoxydul ist in Wasser unauflöslich. Man bekommt es, wenn das schwefelsaure Oxydulsalz mit einem phosphorsauren Neutralsalze niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist weiſs, nimmt aber an der Luft eine blaue Farbe an und wird dunkelblau. Diese Veränderung rührt davon her, daſs das Eisenoxydul in *Oxydum ferroso-ferricum* verwandelt wird, wodurch das Salz in ein Doppelsalz von neutralem phosphorsauren Eisenoxydul mit basischem phosphorsauren Eisenoxyd übergeht. Man hat es als Mineral gefunden; war es beim Finden weiſs, so nahm es binnen Kurzem an der Luft eine blaue Farbe an, aber am gewöhnlichsten ist es blau und pulverförmig. Basisches phosphorsaures Eisenoxydul hat man in bläulichen, durchsichtigen Krystallen im Mineralreich krystallisirt gefunden. Phosphorsaures Eisenoxydul ist leicht schmelzbar und bildet nach dem Abkühlen eine krystallinische Masse. Vor dem Löthrohr kann es nicht, ohne Zusatz von Soda, zu Phosphoreisen reducirt werden. Kohlensaures Eisenoxydul ist in geringer Quantität in Wasser auflöslich. Man erhält es sowohl, wenn Eisenfeilspähne mit kohlensäurehaltigem Wasser übergossen, als wenn Eisenoxydulsalze mit kohlensaurem Alkali niedergeschlagen werden. Was

die Flüssigkeit nicht aufgelöst behalten kann, schlägt sich als ein weifses, ins Grüne fallendes, voluminöses Pulver nieder. An der Luft wird es zersetzt und in ein Doppelsalz von Oxyd und Oxydul verwandelt. Kohlensaures Eisenoxydul kommt im Mineralreich in Rhomboëdern, welche denjenigen des kohlensauren Kalks ähnlich sind, krystallisirt vor. Es ist selten weifs, sondern gewöhnlich entweder gelblich oder schwarz von Farbe, und enthält nicht selten kohlensaure Salze von Kalk, Mangan und Talkerde. Die meisten eisenhaltigen Mineralwasser enthalten kohlensaures Eisenoxydul in überschüssiger Kohlensäure aufgelöst, obgleich sein Gehalt in schwedischen Mineralquellen selten 2 Gran auf die Kanne beträgt. Flufssaures Eisenoxydul ist in Wasser unauflöslich und wird als ein weifses Pulver niedergeschlagen, welches in einem Ueberschufs der Säure nur langsam aufgelöst wird. Boraxsaures Eisenoxydul ist unauflöslich und man bekommt es durch Niederschlagen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Borax; ein grofser Theil der Säure wird durch Waschen ausgezogen, und im Allgemeinen äufsert die Boraxsäure eine sehr geringe Verwandtschaft zu den Oxyden des Eisens. Selensaures Eisenoxydul erhält man, wenn ein neutrales selensaures Salz mit der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes gemischt wird. Es schlägt sich mit weifser Farbe nieder, aber es wird von der Luft höher oxydirt, bald darauf grau und endlich gelb. Uebergiefst man es mit einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure, so wird es aufgelöst, aber das Eisenoxydul wird auf Kosten der Selensäure zu Oxyd oxydirt, es schlägt sich Selenium nieder und man bekommt in der Auflösung salzsaures Eisenoxyd mit freier Selensäure gemischt. Das Eisen wird von der Selensäure nicht aufgelöst; es überzieht sich bald mit einem kupferähnlichen Häutchen von Selenium, und es hört alle Einwirkung auf. Das Biseleniat des Eisenoxyduls erhält man, wenn ein Biseleniat mit alkalischer Base mit einem Eisenoxydulsalze gemischt wird, wobei die Flüssigkeit sich nach einigen Augenblicken trübt und ein Theil des Salzes mit weifser Farbe zu Boden fällt. Es ist in

Wasser schwerauflöslich und wird beim Kochen zersetzt, wobei Selen und selensaures Eisenoxyd als ein braunes Pulver zusammen niederfallen. Arseniksaures Eisenoxydul schlägt sich in Form eines weiſsen Pulvers nieder, welches, an der Luft gelassen, dunkel wird und endlich eine schmutziggrüne Farbe annimmt. Das Oxydul verwandelt sich dabei zu *Oxydum ferroso-ferricum*, und das Salz wird ein Doppelsalz, welches dem entsprechenden phosphorsauren Salze gleicht. Neutrales arseniksaures Eisenoxydul mit Krystallwasser ist bei Graul, in der Nachbarschaft von Schwarzenberg, gefunden worden; es bildete kleine, klare, blaugrüne Krystalle in regelmäſsigen Octaëdern. Sie haben den Namen Skorodit erhalten. Wird das neutrale Salz in Destillationsgefäſsen erhitzt, so nimmt es eine dunkelgraue Farbe an, es sublimirt sich arsenichte Säure und das Eisenoxydul wird auf Kosten der Arseniksäure höher oxydirt. Arseniksaures Eisenoxydul ist zum geringen Theil in kaustischem Ammoniak auflöslich. Die Auflösung wird an der Luft grün. Arsenichtsaures Eisenoxydul ist ein weiſser, auch in kaustischem Ammoniak auflöslicher Niederschlag. Wolframsaures Eisenoxydul ist unauflöslich. Molybdänsaures Eisenoxydul ist in Wasser unauflöslich und, nach Scheele, dunkelbraun von Farbe. Wird Eisen mit Molybdänsäure digerirt, so bekommt man eine blaue Auflösung, die jedoch gröſstentheils molybdänichte Säure ist. Chromsaures Eisenoxydul kann nicht dargestellt werden, weil das Eisenoxydul zum Sauerstoff eine gröſsere Verwandtschaft besitzt, als die Chromsäure und also jenes sogleich zu Chromoxyd reducirt. Antimonsaures und tellursaures Eisenoxydul sind beide weiſse Niederschläge, die an der Luft höher oxydirt und gelb werden. Titansaures Eisenoxydul kommt in vulkanischem Sande als Mineral vor und bildet kohlenschwarze, im Bruch glasige Körner, die vom Magnet stark angezogen werden. Man hat es auch, als eine Seltenheit, in metallglänzenden, eisengrauen Krystallen gefunden, und es hat dann den Namen Crightonit erhalten. — Mit der Kieselerde giebt

das Eisenoxydul zwei bekannte Verbindungen. Das Silicat, worin der Sauerstoffgehalt beider gleich grofs ist, wird bei dem Frischen des Eisens und beim Schmelzen des Schwarzkupfers gebildet, und man bekommt es nicht selten krystallisirt in metallglänzenden, grauen Krystallen. Es ist sehr leichtflüssig und wird mit Zurücklassung von gelatinöser Kieselerde von Säuren zersetzt. Das Bisilicat bildet sich bisweilen im Hohofen; es ist strengflüssig und schiefst in grünliche, bisweilen durchsichtige Blätter an. Von Säuren wird es zersetzt. Es macht einen Hauptbestandtheil dunkelgrüner Pyroxène, besonders des sogenannten Hedenbergits von Tunaberg aus. Essigsaures Eisenoxydul bekommt man, wenn Schwefeleisen in Essigsäure aufgelöst wird. Es schiefst in kleine grüne, prismatische Krystalle an, die an der Luft leicht zersetzt werden. Kleesaures Eisenoxydul wird erhalten, wenn Eisen in Kleesäure aufgelöst wird. Es bildet theils ein saures und theils ein neutrales Salz. Ersteres schiefst in grüne, prismatische Krystalle an, die in trockener Luft verwittern; Letzteres schlägt sich aus der Auflösung nieder, je nachdem die Kleesäure von dem sich auflösenden Eisen gesättigt wird. Weinsteinsaures Eisenoxydul ist in Wasser schwerauflöslich und bildet ein weifses, pulverförmiges Salz. Man bekommt es in blätterigen Krystallen, wenn man in eine heifse Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul eine Auflösung von Weinsteinsäure giefst; das weinsteinsaure Salz schiefst dann während des Abkühlens an. Es enthält, nach Bucholz, 13 Th. Krystallwasser, und wird in 426 Th. kaltem und in 402 Th. kochendem Wasser aufgelöst. Benzoësaures Eisenoxydul ist in Wasser und Alkohol auflöslich; es schiefst in gelbliche Krystalle an, die an der Luft verwittern. Bernsteinsaures Eisenoxydul ist unauflöslich und wird als ein graugrünes Pulver, welches sich an der Luft höher oxydirt, niedergeschlagen. Von überschüssiger Bernsteinsäure wird es zum Theil aufgelöst. Galläpfelsaures Eisenoxydul scheint zum Theil in Wasser auflöslich und ungefärbt zu sein, aber

der Luft ausgesetzt, schlägt es sich als Oxydsalz mit schwarzer Farbe nieder. Blausaures Eisenoxydul oder Cyan-Eisen bekommt man, nach Robiquets Versuchen, rein, wenn so eben niedergeschlagenes und gewaschenes Berlinerblau mit Wasser übergossen wird, welches man vorher mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt hat und in einem zugepfropften Gefäſse einige Tage stehen läſst. Der Schwefelwasserstoff verändert die blaue Farbe in Weiſs, und es bilden sich nach und nach kleine gelbe Krystalle, die, wenn sie an die Luft kommen, schnell blau werden. Ich habe jedoch bei diesem Versuche nur eine weiſse Masse erhalten, und es fand sich in der Flüssigkeit aufgelöste Blausäure. Man erhält ebenfalls das Cyan-Eisen, wenn eisenhaltiges blausaures Ammoniak in Destillationsgefäſsen sehr gelinde erhitzt wird, so lange sich noch etwas blausaures Ammoniak sublimirt, worauf das Cyan-Eisen als ein graugelbes Pulver zurückbleibt, welches, wenn die Luft nicht ganz ausgeschlossen war, grünlich ausfällt. Das auf diese Art erhaltene Cyan-Eisen kann aufbewahrt werden, ohne sich in Berlinerblau zu verändern. Dieses Cyan-Eisen, so wie die Cyan-Metalle im Allgemeinen, ist so zusammengesetzt, daſs, wenn der Kohlenstoff und der Stickstoff zu Säuren oxydirt würden, so würde letzterer allein mit dem Eisenoxydul ein neutrales Salz geben und ersterer ein Bicarbonat bilden. Ich weise übrigens hierbei auf den Artikel von den Doppelsalzen und besonders der Doppelcyanuren des Eisens hin. Mit Schwefel-Blausäure verbindet sich das Eisenoxydul leicht, wenn man Eisen in dieser Säure auflöst. Die Auflösung enthält Schwefelcyan-Eisen, gleicht aber ganz vollkommen jeder anderen Auflösung eines Eisenoxydulsalzes; sie ist schwach-blaugrün, wird in der Luft roth, setzt einen gelben Ocher ab, und schmeckt ganz so wie eine Auflösung von Eisenvitriol. An der Luft wird dieses Salz immer in ein Oxydsalz zersetzt und kann nur in luftleerem Raume durch Abdampfen concentrirt werden. Man hat noch nicht versucht, diese Verbindung in fester Form zu erhalten. Es bildet sich ebenfalls,

wenn die Doppelcyanur des Eisens und des Kaliums mit Schwefel gemischt und gelinde erhitzt werden, bis die Masse zu schmelzen anfängt, worauf sie in Wasser aufgelöst wird, welches dann eine Mischung der Verbindung des Kali's und des Eisenoxyduls mit dieser Säure, oder, welches dasselbe ist, ein Gemenge der Sulfocyanur von Kalium und Eisen aufnimmt.

Die Oxydsalze zeichnen sich durch eine gelbe oder rothe Farbe und einen herben, zusammenziehenden, wenig süſsen Geschmack aus. Ein groſser Theil ist in Wasser unauflöslich und einige haben eine groſse Neigung, basische Salze zu bilden, so daſs sie von Alkalien nicht völlig zersetzt werden. Von eisenhaltigen, blausauren Salzen werden sie mit einer schönen, dunkelblauen, und von Galläpfeltinktur mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. In neutralem Zustande haben Auflösungen dieser Salze eine tiefe, rothbraune Farbe, die bei einem Ueberschuſs von Säure verschwindet und hellgelb wird. Von Alkalien werden sie vollständig und mit rothbrauner Farbe niedergeschlagen. Durch Kochen mit vielem Wasser werden neutrale Eisenoxydsalze zersetzt, ein basisches Salz wird niedergeschlagen und die Flüssigkeit erhält einen bedeutenden Ueberschuſs an Säure.

Schwefelsaures Eisenoxyd bekommt man, wenn das Oxydulsalz mit halb so viel Schwefelsäure, als es vorher enthält, gemischt, bis zum Kochen erhitzt und mit kleinen Portionen Salpetersäure gemischt wird, so lange eine Gasentwickelung statt findet. Man erhält es auch, wenn rothes Eisenoxyd mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und wohl umgerührt wird, wobei die Masse heiſs wird. Man erhitzt darauf das Gemenge ein Wenig, um die überflüssige Säure zu verjagen. Das Salz wird mit rother Farbe in Wasser aufgelöst und läſst nach dem Abdampfen eine hellgelbe, zerflieſsende Salzmasse zurück. In Alkohol wird es leicht aufgelöst. Schwefelwasserstoffgas reducirt es zum Oxydulsalze. Bucholz, Rink und Thénard haben ein saures schwefelsaures Salz dargestellt, als 4 Th. neutrales Salz mit 1 Th. concentrirter

Schwefelsäure gemischt wurden, wobei das saure Salz entweder sogleich in Form eines weifsen Pulvers niedergeschlagen wurde, oder nach einiger Zeit in regelmäfsigen, farbenlosen Krystallen anschofs, je nachdem die Säure mehr oder weniger verdünnt war. Basisches schwefelsaures Eisenoxyd wird gebildet, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes von kaustischem Alkali mit der Vorsicht niedergeschlagen wird, dafs sich der ganze Eisengehalt nicht abscheidet. Es wird ebenfalls gebildet, wenn eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxydul an der Luft oxydirt wird, wobei es sich als ein gelbes Pulver niederschlägt. Dieses Salz wird in der Hitze zersetzt, giebt zuerst sein Wasser und bei dem Glühen auch seine Säure ab. Die Säure nimmt darin 6 Mal so viel von der Basis als im neutralen Salze auf; die Basis enthält also 2 Mal so viel Sauerstoff als die Säure. Das Wasser enthält eben so viel Sauerstoff als die Basis. Salpetersaures Eisenoxyd erhält man, wenn Eisen in der Wärme in Salpetersäure aufgelöst wird. Es bildet eine rothbraune, in Wasser und Alkohol leichtauflösliche Salzmasse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. In einer höheren Temperatur wird es zersetzt und bildet ein basisches Salz, welches bei einem noch höheren Wärmegrade vollkommen zerstört wird, und hinterläfst Eisenoxyd. Vauquelin liefs concentrirte Salpetersäure einige Monate mit Hammerschlacke in Berührung stehen und fand nach Verlauf dieser Zeit farbenlose Krystalle, in Form rechtwinkliger, vierseitiger Prismen, die an der Luft zu einer rothbraunen Flüssigkeit zerflossen und die von Alkali mit rother Farbe niedergeschlagen wurden. Das basische Salz bekommt man, wenn salpetersaures Eisenoxyd mit Alkali unvollkommen ausgefällt, wenn eine verdünnte, völlig neutrale Auflösung gekocht, oder wenn salpetersaures Eisen mit mehr Eisen, als es auflösen kann, digerirt wird. Es ist gallertartig und zum Theil in ganz reinem Wasser auflöslich, so dafs es auf dem Filtrum nicht ausgewaschen werden kann, sondern eine rothe Flüssigkeit giebt, die äufserst langsam zu filtriren ist. Die Salpetersäure scheint

aufserdem ein Salz mit noch gröfserem Ueberschufs von Oxyd, oder was wir ein überbasisches Salz nennen, geben zu können; dieses ist aber nicht genau untersucht. Wenn eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd mit überschüssigem kohlensauren Kali niedergeschlagen wird, so löst sich der Niederschlag wieder im Alkali auf, und man bekommt eine rothe Auflösung, die Stahls alkalische Eisentinctur genannt zu werden pflegt. Salzsaures Eisenoxyd wird auf dem trockenen Wege erhalten, wenn Salzsäure-Superoxydul oder Chlor über gelinde erhitztes Eisen geleitet wird, wobei sich ein rothes und sehr flüchtiges Salz sublimirt. Auf dem nassen Wege bekommt man dieses Oxyd, wenn rothes Eisenoxyd durch Digestion in concentrirter Salzsäure aufgelöst, oder wenn das Oxydulsalz mit halb so viel Salzsäure, als es vorher enthielt, versetzt und zum Sieden gebracht, mit Salpetersäure in kleinen Portionen gemischt wird, so lange sich etwas Stickstoffoxyd entwickelt. Zur Consistenz von Syrup abgedampft, gesteht es bei der Abkühlung zu einer krystallinischen, rothen Salzmasse, die mit der gröfsten Leichtigkeit aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. In Destillationsgefäfsen bis zum Glühen erhitzt, giebt dieses Salz zuerst flüssige Salzsäure, die etwas Eisenoxyd enthält; dann sublimirt sich ein rothes Salz, welches neutrales, wasserfreies, salzsaures Eisenoxyd ist, und es bleibt ein basisches Oxydsalz in breiten, braunen, glänzenden Blättern in der Retorte zurück. Salzsaures Eisenoxyd wird sowohl in Alkohol als in Aether aufgelöst. Schüttelt man eine Mischung von Aether mit einer concentrirten Auflösung dieses Salzes in Wasser, so nimmt der Aether einen Theil des Eisensalzes auf und wird goldgelb. Am Sonnenlicht verliert es seine Farbe, nimmt sie aber nachher im Schatten wieder an. Diese Auflösung wird in den Officinen *Aether Martialis* genannt. Basisches salzsaures Eisenoxyd wird niedergeschlagen, wenn eine Auflösung des Oxydulsalzes an der Luft gelassen wird, oder wenn man das Oxydsalz mit kaustischem Alkali unvollkommen niederschlägt. In der salzhaltigen Flüssigkeit ist es unauflös-

lich, aber es löst sich in reinem Wasser auf, so dafs es nicht auf dem Filtrum gewaschen werden kann, sondern langsam hindurchgeht. Bei einer sehr hohen Temperatur wird es zersetzt, wobei neutrales Oxydsalz sich verflüchtigt und rothes Eisenoxyd zurückbleibt. Oxydirt salzsaures Eisenoxyd wird erhalten, wenn man durch eine Mischung von Wasser mit Eisenoxydhydrat, Salzsäure-Superoxydul oder Chlor leitet. Das Hydrat wird aufgelöst, und man bekommt eine gelbrothe Flüssigkeit, die aber nicht weiter untersucht worden ist. Jodsaures Eisenoxyd löst sich mit gelbrother Farbe in Wasser auf, bildet unter gleichen Umständen, als das salzsaure Eisenoxyd, ein basisches Salz, welches bei dem Destilliren Wasser und Jod-Superoxyd giebt. Der in der Retorte gebliebene Rückstand wird vom Magnet etwas angezogen. Oxydirt jodsaures Eisenoxyd ist ein weifses, in Wasser unauflösliches Pulver. Phosphorsaures Eisenoxyd bekommt man, wenn die Auflösung eines Oxydsalzes mit einem phosphorsauren Salze niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist ein weifses, in Wasser unauflösliches Pulver, welches sich im Trocknen nicht verändert und welches im Glühen einen Theil Wasser verliert und braun wird. In Säuren wird es leicht aufgelöst. Auf Kohlen vor dem Löthrohr schmilzt es zur aschgrauen Kugel, und bei einer höheren Temperatur, von Flufs bedeckt, wird es von der Kohle zu Phosphoreisen reducirt. Dieses Salz kommt bisweilen in Eisenerzen vor, die dadurch verdorben werden, da es im Hohofen leicht zu Phosphoreisen reducirt wird, welches mit dem ausgeschmolzenen Roheisen sich verbindet und ein kaltbrüchiges Stabeisen giebt. Durch die Versuche des Herrn C. D. af Uhr ist es entschieden, dafs ein Eisenerz, welches phosphorsaure Kalkerde enthält, durch besondere Sorgfalt beim Eisenprozesse und durch eine passende Beschickung, ein brauchbares Stabeisen geben kann; aber enthält es zugleich phosphorsaures Eisen, so ist es unmöglich dieses zu verbessern. Das Eisensalz kommt nicht im Erze selbst, sondern in dessen Gangart vor. Man kann daher das Eisenerz von diesem

Salze völlig befreien und mit dem Magnet abscheiden. Digerirt man dann die fein gepulverte Gangart einige Tage bei einer Wärme von + 20° mit reiner, vorher mit 30 bis 40 Theilen ihres Gewichts Wasser verdünnter Salpetersäure, und dampft die Auflösung bis zur Trockne oder zum Verjagen der freien Säure ab, so bekommt man einen weifsen, gallertartigen Rückstand, woraus das Wasser die salpetersauren Erden auflöst und das phosphorsaure Eisenoxyd als ein weifses Pulver zurückläfst. Dieses ist dann gewöhnlich mit etwas Kieselerde vermischt, wovon es durch Auflösung in Salpetersäure befreit werden kann. Basisches phosphorsaures Eisenoxyd bekommt man, wenn das neutrale Salz mit kaustischem Kali digerirt wird, wobei ein rothes, dem Eisenoxyd gleichendes Pulver zurückbleibt, welches durch mehr Alkali nicht verändert wird. Kohlensaures Eisenoxyd existirt nicht. Ein jedes gelbe kohlensaure Eisensalz, welches in einem Destillationsapparate geglüht wird, giebt ein dunkeles Oxyd, welches vom Magnet angezogen wird, und also ein Doppelsalz von Oxyd und Oxydul sein mufs. Flufssaures Eisenoxyd ist leichtauflöslich und trocknet zur rothbraunen Gallerte ein. Boraxsaures Eisenoxyd ist ein unauflösliches, gelbliches Pulver, welches beim Brennen braun wird und in einer höheren Temperatur zu einem Glase schmilzt. Selensaures Eisenoxyd, welches man durch doppelte Zersetzung erhalten hat, ist ein weifses Pulver, das durch Trocknen gelblich wird. Erhitzt giebt es zuerst Wasser und wird roth. Bei einer höheren Temperatur entweicht die Säure und das Oxyd bleibt rein zurück. Das Biseleniat erhält man, wenn Eisen in einer Mischung von Selensäure mit Salpetersäure aufgelöst wird, ohne jedoch die Säure völlig zu sättigen. Das Biseleniat setzt sich dann während der Abkühlung in blätterigen, unregelmäfsigen, pistaziengrünen Krystallen an den Wänden des Gefäfses ab. Basisches selensaures Eisenoxyd bekommt man durch Behandlung eines der vorhergehenden Salze mit kaustischem Ammoniak. Es ist ein gelbes Pulver, welches, so wie das basische salzsaure Salz, bei dem Wa-

schen mit durchs Filtrum geht. Arseniksaures Eisenoxyd ist ein unauflösliches, weifses Pulver, welches beim Erhitzen 17,68 pC. Wasser verliert und roth wird. Der Sauerstoffgehalt des Wassers ist in demselben 2 Mal so grofs als in der Basis. Bei angehendem Glühen zeigt es eine schwache Feuererscheinung und erhält darauf eine blassere, blofs gelbliche Farbe. In Säuren wird es aufgelöst. Wird dieses Salz, noch nafs, mit kaustischem Ammoniak übergossen, so löst es sich sogleich auf; aber war es trocken, so ist zu seiner Auflösung eine Digestion nöthig. Die Auflösung ist roth und durchsichtig. An einem lauwarmen Orte sich selbst überlassen, dampft das Ammoniak ab, aber das Eisensalz schlägt sich dabei nicht nieder, sondern die Flüssigkeit, welche jetzt geruchlos ist, erhält sich klar und trocknet endlich zu einer geborstenen, durchsichtigen, rubinrothen Masse ein. Sie ist ein basisches Doppelsalz. Durch Wasser wird sie zum Theil zersetzt, aber sie wird von Ammoniak aufgelöst. In trokkener Destillation giebt sie Wasser, Ammoniakgas und endlich arsenichte Säure, wobei eine grüne Masse in der Retorte zurückbleibt. Basisches arseniksaures Eisenoxyd wird erhalten, wenn das neutrale Oxydulsalz mit Salpetersäure oxydirt und die Säure abgedampft oder die Flüssigkeit mit Ammoniak niedergeschlagen wird. Die Säure nimmt in demselben $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Basis als im neutralen Salze auf. Von Ammoniak wird es weder aufgelöst noch zersetzt. Behandelt man dieses Salz mit kaustischem Kali, so bekommt man ein Salz mit noch gröfserem Ueberschufs von Basis, aus welchem die Säure durch einen erneuerten Zusatz von Kali nicht ausgezogen werden kann. Dieses Salz ist, seinem Ansehen nach, dem mit Alkali niedergeschlagenen Eisenoxyd ähnlich. Es enthält 13,4 pC. Wasser, dessen Sauerstoffgehalt die Hälfte des im Eisenoxyd befindlichen beträgt, ferner 7 pC. Säure und 79,6 pC. Eisenoxyd, dessen Sauerstoffgehalt 10 Mal so grofs als der der Säure ist. Man würde es vielleicht als eine Verbindung von Eisenoxydhydrat mit überbasischem arseniksauren Eisenoxyd ansehen können. Wird dieses

Salz bis zum anfangenden Glühen erhitzt, so entsteht eine äufserst lebhafte Feuererscheinung, von gleicher Art wie diejenige, welcher das Eisenoxyd, das Chromoxyd u. m. a. unterworfen sind. Um sowohl die Arseniksäure als die Phosphorsäure vom Eisenoxyd zu trennen, hat man kein anderes Mittel, als das arseniksaure oder phosphorsaure Salz aufzulösen und dann durch Eintröpfeln in Hydrothionalkali niederzuschlagen, wobei das Eisen als Schwefeleisen abgeschieden wird und die Säuren in der Flüssigkeit zurückbleiben. Im Mineralreich kommt noch ein basisches arseniksaures Eisenoxyd in Würfeln krystallisirt vor, weshalb es den Namen Würfelerz erhalten hat. Es ist grün von Farbe und enthält Ksystallwasser. Es ist so zusammengesetzt, dafs Säure, Basis und Wasser gleiche Mengen Sauerstoff enthalten. — Molybdänsaures Eisenoxyd bildet einen braunen oder dunkelcitronengelben Niederschlag, welcher durch kaustisches Kali zersetzt wird. Chromsaures Eisenoxyd ist ein rothbraunes Pulver, in Wasser unauflöslich und wird in concentrirten Säuren aufgelöst. Antimonsaures und tellursaures Eisenoxyd sind hellgelb und unauflöslich. Essigsaures Eisenoxyd bekommt man, wenn Eisenoxydhydrat in Essig aufgelöst, oder wenn schwefelsaures Eisenoxyd mit essigsaurem Blei niedergeschlagen wird. Es bildet eine rothe Auflösung, die durch Abdampfen in einen braunen zerfliefsenden Gallerte verwandelt wird. Dieses Salz giebt sein Eisenoxyd leicht ab und wird deswegen in den Kattundruckereien angewandt. Man pflegt es daselbst aus dem Essig zu bereiten, welchen man bei der Destillation von Holz bekommt. Das Eisen wird beinahe bis zum Sättigungspunkt aufgelöst, und man läfst darauf die Auflösung sich in der Luft oxydiren. Essigsaures Eisenoxyd wird in Essigäther aufgelöst und diese Auflösung, mit Alkohol gemischt, ist in späteren Zeiten als Arzeneimittel vorgeschlagen. Basisches essigsaures Eisenoxyd ist ein unauflösliches, gelbes Pulver, welches sich aus dem neutralen Oxydulsalze niederschlägt, wenn es an der Luft oxydirt wird. Kleesaures Eisenoxyd ist ein schwer-

schwerauflösliches, gelbes Pulver, welches man bekommt, wenn ein Eisenoxydsalz mit einem kleesauren Salze niedergeschlagen wird. Es fällt sehr langsam zu Boden und ein Theil des Salzes bleibt in der Auflösung zurück. Durch einen Ueberschuſs von Kleesäure soll es noch auflöslicher werden, so daſs man es dann in kleinen grüngelben Prismen krystallisirt erhalten kann. Weinsteinsaures Eisenoxyd ist leichtauflöslich und trocknet zur braunen Gallerte ein. Von kaustischem Alkali wird es nur unvollkommen niedergeschlagen, und es giebt dann ein basisches Salz; aber es bleibt ganz unverändert, wenn es einen hinreichenden Ueberschuſs an Säure besitzt, um mit dem Alkali ein Doppelsalz zu bilden. Das Eisenoxyd kann also aus seinen Auflösungen in Weinsteinsäure nur von Blutlauge und von Hydrothionalkali niedergeschlagen werden. Citronensaures Eisenoxyd ist eine leichtauflösliche, rothbraune Salzmasse. Aepfelsaures Eisenoxyd ist eine in Wasser und Alkohol auflösliche, rothbraune, extractähnliche Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Ist die Basis vorwaltend, so bildet es einen gelben Ocher, der in Wasser unauflöslich ist. Galläpfelsaures Eisenoxyd ist schwarz, unauflöslich und macht einen Hauptbestandtheil der Dinte aus. Gieſst man Galläpfelsäure in eine sehr schwache Eisenauflösung, so wird diese purpurroth, in einer mehr concentrirten violett, und in einer wohlgesättigten schwarz wie Dinte. Das Salz wird von Alkalien und Säuren zersetzt. Benzoësaures Eisenoxyd ist ein unauflösliches, blaſsrothes, voluminöses Pulver, welches, nach Hisinger, in kochendem Wasser in ein auflösliches, saures Salz zersetzt wird und ein basisches Salz zurückläſst. Da die Benzoësäure mit den Erden und mit den Mangan-, Nickel- und Kobaltoxyden leichtauflösliche Salze giebt, so bedient man sich dieser Eigenschaft bei Analysen, um das Eisenoxyd aus neutralen Auflösungen mit benzoësauren Salzen zu fällen. Dazu muſs das Eisen völlig oxydirt sein und die Säure in der Auflösung nicht vorwalten, zu welchem Endzweck diese so genau wie möglich mit kaustischem

Ammoniak neutralisirt wird. Das benzoësaure Salz darf auch kein vorwaltendes Alkali enthalten, denn in diesem Fall wird das Resultat falsch. Bernsteinsaures Eisenoxyd ist ein dunkelrothes, unauflösliches Pulver. Man bedient sich der Unauflöslichkeit dieses Salzes mit derselben Vorsicht wie beim Vorhergehenden, um Eisenoxyd von Manganoxydul abzuscheiden; und die Bernsteinsäure hat dabei den Vorzug, daſs die Verbindung nicht so voluminös ist und leichter, als das benzoësaure Salz, welches eine so groſse Menge Kohlenstoff enthält, zum rothen Oxyd verbrannt wird. Ist die Auflösung, woraus bernsteinsaures Eisenoxyd niedergeschlagen wird, nicht völlig gesättigt, so wird zwar das bernsteinsaure Eisenoxyd niedergeschlagen, aber es löst sich während des Waschens wieder auf. Honigsteinsaures Eisenoxyd ist ein isabellgelbes Pulver, welches sich nicht in Wasser auflöst, aber von Salzsäure leicht aufgenommen wird. Blausaures Eisenoxyd, d. h. das diesem entsprechende Cyan-Eisen, ist noch nicht im isolirten Zustande bekannt. In Verbindung mit blausaurem Eisenoxydul und mit einigen anderen Cyan-Metallen wird seiner weiter unten erwähnt.

Das Eisenoxyd scheint sich mit Schwefelkohlenstoff verbinden zu können. Wenn eine Auflösung von Schwefelkohlenstoff in Schwefelkalium im Minimo zu einer Auflösung eines Eisenoxydsalzes gemischt wird, so bekommt man einen Niederschlag, der eine etwas dunklere rothe Farbe, als das Eisenoxyd allein hat, und welche der *Terra umbra* etwas gleicht. Man bekommt es ebenfalls, wenn nasses Eisenoxydhydrat mit einer Auflösung von Schwefelkohlenstoff geschüttelt wird. Der Niederschlag ist in einem Ueberschuſs des Fällungsmittels auflöslich, wobei man eine so dunkelrothbraune Flüssigkeit bekommt, daſs sie undurchsichtig wird. Einige wenige Tropfen davon in ein Glas Wasser eingetröpfelt, geben dem Wasser eine weinrothe Farbe. Die Farbe des Wassers wird nach einiger Zeit grün von Schwefeleisen, und es schlägt sich endlich ein weiſses Pulver nieder. Von concentrirter Salzsäure wird diese Verbindung mit Schwie-

rigkeit zersetzt; es löst sich Eisenoxyd auf, und es verdampft Schwefelkohlenstoff mit seinem eigenthümlichen Geruch. Schwer ist es zu sagen, wie diese Verbindung soll betrachtet werden, weil sie, nach dem was wir von der Natur der Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit Alkali wissen, nicht als eine einfache Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Eisenoxyd betrachtet werden kann. — Schwefelblausaures Eisenoxyd (d. h. das diesem entsprechende Schwefel-Cyan-Eisen). Mit der Schwefelblausäure verbindet sich das Eisenoxyd so begierig, daſs wenn man z. B. die Säure durch Papier filtrirt, sich dieses oft von den Spuren von Eisenoxyd, die noch darin enthalten sein können, roth färbt. Diese Verbindung ist roth, und ihre Farbe ist so intensiv, daſs die unmerklichsten Spuren der Verbindung eine sehr merkbare rothe Farbe hervorbringen. Dadurch ist auch diese Säure eins der empfindlichsten Reagentien für Eisen, obgleich ihr Salz mit dem Oxydul keine Farbe hat; aber es wird von der Luft sehr leicht oxydirt. Man bekommt dieses Salz am leichtesten, wenn eben niedergeschlagenes Eisenoxyd mit Schwefelblausäure übergossen und die Auflösung darauf abgedampft wird, wobei man eine rothe, zerflieſsende Masse erhält. Dieses Salz ist auch in Alkohol auflöslich. Durch Ueberschuſs einer stärkeren Säure wird die rothe Farbe in eine gelbe umgeändert. Das nämliche wird auch durch einen Zusatz von salzsaurem Goldoxyd hervorgebracht. Nach v. Grotthuſs's Versuchen verliert eine Auflösung dieses Salzes ihre Farbe und wird wasserklar, wenn es auf solche Art vom Sonnenlicht getroffen wird, daſs die Strahlen durchs Glas in die Flüssigkeit eindringen; aber es behält seine Farbe oder es wird wieder gefärbt, wenn die Strahlen aus der Luft in die Flüssigkeit kommen. Wenn also eine bis zu gewissem Grade verdünnte Auflösung in ein cylindrisches Glas an einen Ort gestellt wird, wo sie von den Sonnenstrahlen unmittelbar getroffen werden kann, so verliert die Auflösung vom Morgen früh bis gegen 11 Uhr des Vormittags ihre Farbe. Wenn darauf die Strahlen auf die Oberfläche der

in Berührung mit der Luft ausgestellten Flüssigkeit einzufallen anfangen, so nimmt sie allmählig ihre Farbe wieder an, und diese Wirkung ist zwischen 1 und 2 Uhr am stärksten. Er hat nicht angegeben, welche Wirkung die Abendsonne hervorbringt. Ferner fand er, daſs dieses Ausbleichen der Farbe des Salzes am leichtesten und schnellsten von den grünen Strahlen geschieht, und er schlieſst aus diesen und einigen anderen Versuchen, daſs Farben von den Strahlen, die im *Spectrum prismaticum* ihre Complementfarben haben, am meisten ausgebleicht werden. Mit der sogenannten Chlor-Cyansäure giebt das Eisenoxyd einen grünen Niederschlag, welcher jedoch von geringer Dauer ist.

Doppelsalze.

Die Oxyde des Eisens haben eine groſse Neigung, sowohl mit verschiedenen anderen Basen, als unter einander, Doppelsalze zu bilden. Ein geringer Theil dieser Salze ist gehörig bekannt, aber verschiedene unter diesen sind, sowohl in wissenschaftlicher Hinsicht als wegen ihrer technischen Anwendung, von groſser Wichtigkeit.

a) Doppelsalze der beiden Oxyde. In diesen sind die Oxyde gewöhnlich wie in Eisenoxyd-Oxydul verbunden. Wir kennen bis jetzt nur wenige dieser Salze. Das schwefelsaure Salz erhält man, wenn das neutrale Oxydulsalz der Einwirkung der Luft, so lange Ocher entsteht, ausgesetzt wird, wobei man eine dunkelrothgelbe Auflösung bekommt, die nach dem Abdampfen nicht mehr krystallisirt, sondern eine dunkelbraune, syrupähnliche Masse bildet, die von kaustischem Alkali mit schwarzer Farbe ohne Einmischung von grün oder roth niedergeschlagen wird: ein Umstand, welcher diese Klasse von Eisensalzen charakterisirt. Digerirt man in verschlossenen Gefäſsen den erhaltenen Niederschlag mit einem Ueberschuſs des Salzes, so wird das Oxydul aufgenommen, und es bildet sich Oxydhydrat, welches eine gelbe Farbe annimmt. Bei dem Schachte Insjö-Sänkning, in der Kupfergrube zu Fahlun, ist ein rothes Salz in groſsen Stalactiten gefunden wor-

den, welches aus kleinen durchscheinenden Krystallen gebildet und mechanisch mit schwefelsaurer Talkerde vermengt war. Bei der Analyse dieses Salzes fand ich, daſs es Eisenoxyd-Oxydul zur Base hatte, aber daſs die Schwefelsäure dann nicht hinreichend war, um ein neutrales Salz zu geben, sondern nur 2 Mal so viel Sauerstoff als die zusammengesetzte Basis enthielt, und dessen ungeachtet in Wasser auflöslich war. Es enthält zugleich Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt 3 Mal so viel als der der Basis beträgt. Ein kohlensaures Doppelsalz wird erhalten, wenn man das auf nassem Wege bereitete Eisenoxydul, so lange es Sauerstoff aufnimmt, in der Luft stehen läſst, und so oft es trocknet, wieder anfeuchtet; es wird gelb, löst sich mit Aufbrausen in Säuren auf und giebt ein magnetisches Oxyd, wenn es in verschlossenen Gefäſsen geglüht wird. Dieses Salz kommt, mit dem Hydrat gemischt, in vielen Sumpferzen vor. Ein jodsaures Salz bekommt man, wenn neutrales jodsaures Eisenoxydul bis nahe zur Trockene abgedampft wird, wobei zuletzt Superoxyd in Dampfgestalt entweicht und man eine rothe Salzmasse erhält, die sich mit dunkelbrauner Farbe in Wasser auflöst und von kaustischem Ammoniak schwarz niedergeschlagen wird. Ein weinsteinsaures Salz erhält man, wenn das schwefelsaure mit weinsteinsaurem Kali niedergeschlagen wird. Es bildet, nach Bucholz, ein braungelbes Pulver, wird in 384 Th. kaltem und 320 Th. kochendem Wasser aufgelöst. Es enthält chemisch gebundenes Wasser, dessen Sauerstoffgehalt halb so viel als der der Basis beträgt. Die Doppelsalze der Arseniksäure und der Phosphorsäure, welche gebildet werden, wenn die neutralen Oxydulsalze sich in der Luft zu oxydiren Gelegenheit haben, sind bereits bei den Oxydulsalzen erwähnt worden, und ich verweise auf diese hin. — Die Verbindung der Blausäure mit den beiden Oxyden werde ich unter den doppelten Cyanuren weiter unten anführen.

b) Doppelsalze mit anderen Basen. Schwefelsaures Eisenoxyd bildet, nach Mitscherlich

mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak Doppelsalze, die dem Ansehen, der Krystallform und der Zusammensetzung nach mit den entsprechenden Salzen, die mit der Thonerde gebildet werden, vollkommen übereinstimmen, und die man ohne chemische Untersuchung von Alaun nicht unterscheiden kann. Diese Uebereinstimmung in Form und Verhältnissen mit Alaun ist die Ursache, weshalb dieser so leicht eisenhaltig wird, denn der Eisenalaun, wenn ich ihn so nennen darf, macht durch die Gleichförmigkeit mit dem Thonalaun integrirende Theile der Krystalle des letztgenannten aus. Schwefelsaures Eisenoxydul giebt, nach Mitscherlich, mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak krystallisirende Doppelsalze von einer schwachen, blaugrünen Farbe. Diese Salze ähneln in Form und Zusammensetzung den Doppelsalzen, die von denselben alkalischen Salzen mit Zinkoxyd, Talkerde, Nickeloxyd, Kupferoxyd u. m. a. gebildet werden. Die Krystallform des Kalisalzes ist der des Ammoniaksalzes gleich, aber das Krystallwasser im ersteren enthält 6, und im letzteren 7 Mal so viel Sauerstoff als in einer jeden der Basen.

Weinsteinsaures Kali und weinsteinsaures Eisenoxydul erhält man, wenn saures weinsteinsaures Kali mit der Hälfte seines Gewichts Eisenfeilspähne und so viel Wasser gekocht wird, dafs es eine breiähnliche Masse ausmacht. Das Eisen oxydirt sich mit Entwickelung von Wasserstoffgas, und man bekommt ein weifses, pulverförmiges, in Wasser schwerauflösliches Salz, welches an der Luft allmählig zu Oxydsalz oxydirt wird. Es wird dabei Anfangs schwarz. Die erhaltene dicke Salzmasse wird vom unaufgelösten Eisen abgegossen und so weit abgeraucht, dafs man Kugeln daraus bilden kann, die, getrocknet, in den Apotheken unter dem Namen *Globuli martiales* oder *Tartarus martialis* bekannt sind. Läfst man dieses Salz einige Zeit mit Wasser übergossen in der Luft stehen, so verwandelt sich das Oxydul allmählig zu Oxyd, und das doppelte Oxydsalz wird mit rother Farbe in Wasser aufgelöst. Dampft man die Auflösung ab, so

bekommt man eine syrupdicke Masse, die nicht krystallisirt und die ziemlich leicht in Alkohol aufgelöst wird. Der Umstand, daſs das doppelte Salz von Weinsteinsäure mit Kali und Eisenoxyd, so wie ich es schon angeführt habe, nicht von Alkali oder Erden niedergeschlagen wird, und also schwerer als andere Eisensalze, seinen Eisengehalt abgiebt, ist für das Färben mit Eisensalzen von höchster Wichtigkeit. Man mengt daher meistentheils schwefelsaures Eisen mit *Cremor tartari* oder Weinstein, um dieses Salz hervorzubringen, und die Erfahrung hat gelehrt, daſs die Farbe ohne diese Beimischung nicht gleichförmig ausfällt. — Saures kleesaures Kali giebt sowohl mit Eisenoxydul als mit Eisenoxyd doppelte Salze. Das Oxydsalz krystallisirt in schönen, äpfelgrünen, prismatischen Krystallen, woraus durch kaustisches Alkali Eisenoxyd abgeschieden wird.

Mit Ammoniak geben die meisten, sowohl Oxydul- als Oxydsalze, doppelte Verbindungen, von welchen jedoch sehr wenige untersucht worden sind. Schwefelsäure giebt (auſser den erwähnten neutralen Doppelsalzen, mit einer jeden der Oxydationsstufen des Eisens) mit dem Oxyd ein basisches Doppelsalz. Ich habe dieses erhalten, als Eisen in einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und ein Wenig Salpetersäure aufgelöst und die neutralisirte Auflösung an der Luft der Oxydation überlassen wurde, wobei sich Ocher absetzte. Dieser Ocher gleicht, seinem Ansehen nach, dem einfachen basischen Oxydsalze; aber er unterscheidet sich davon durch die fast an Unauflöslichkeit gränzende Schwerauflöslichkeit in concentrirter Salzsäure, und dadurch daſs er von kaustischem Alkali nicht zersetzt wird. Bei dem Destilliren giebt er zuerst Wasser und Ammoniak, und dann schweflichte Säure. Man sieht leicht ein, daſs der Ammoniakgehalt in diesem Salze durch eine gleichzeitge Zersetzung des Wassers und der Salpetersäure entstanden ist. Salzsaures Ammoniak und salzsaures Eisenoxydul erhält man, wenn eine Auflösung von Salmiak mit Eisenfeilspähnen gekocht wird, oder wenn sie zusammen

destillirt werden. Von kaustischem Ammoniak wird dieses Salz nicht zersetzt. Salzsaures Ammoniak mit Eisenoxyd bekömmt man, wenn eine Auflösung von salzsaurem Eisenoxyd mit einer Auflösung von salzsaurem Ammoniak gemischt und bis zum Krystallisiren abgedampft wird. Es schieſst in schöne rubinrothe, cubische Krystalle an; sie enthalten, ihrer hohen Farbe ungeachtet, kaum $1\frac{3}{4}$ pC. Eisenoxyd, und bei wiederholtem Auflösen und Umkrystallisiren geben sie reinen Salmiak, und der geringe Eisengehalt bleibt in der Auflösung zurück. Dieses Salz scheint also weniger ein Doppelsalz, als eine gleichzeitige Krystallisation zweier Salze zu sein, weil sein Eisengehalt nach dem gröſseren oder geringeren Gehalt der Mutterlauge an salzsaurem Eisenoxyd sich stets verändert. — In den Officinen bereitet man ein gelbes Salz aus Salmiak mit Eisenfeilspähnen, die man erst anfeuchtet, einige Tage der Einwirkung der Luft aussetzt und dann, getrocknet, in einem gläsernen Kolben sublimirt. Dieses Salz enthält gröſstentheils ein Doppelsalz von Eisenoxydul, zugleich aber auch eine Portion saures Eisenoxyd, von dem es die gelbe Farbe hat. Man nennt es *Sal ammoniacum martiale.*

Schwefelsaure Talkerde und schwefelsaures Eisenoxydul schieſsen in prismatische, beinahe farbenlose Krystalle an; eben so auch schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul. Schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaures Eisenoxydul gleicht dem Ansehen nach dem Mangansalze, aber ist in Wasser schwerer auflöslich, krystallisirt leichter, verwittert an trockener Luft und schmilzt bei einer unbedeutenden Hitze in seinem Krystallwasser. Der Luft ausgesetzt, wird ein basisches Eisenoxydsalz aus seiner Auflösung abgeschieden, während das Eisenoxydul oxydirt wird, wobei die Auflösung eine dunklere Farbe bekommt. Diese zusammengesetzten Salze sind doch eigentlich nicht als Doppelsalze zu betrachten, sondern sie sind nur zusammenkrystallisirt, und die Basen können in allen möglichen Verhältnissen zu einander darin vorkommen. Beudant hatte gefunden, daſs mehrere schwefel-

saure Metallsalze, welche die Form des Eisenvitriols nicht haben, mit diesem Salze in großen Quantitäten zusammen krystallisiren können, und die für sie fremde Form des ersteren annehmen. Die französischen Krystallographen erklärten, daß diese Erscheinung davon herrührt, daß ein mit großer Krystallisationsbegierde begabter Körper einen anderen weniger krystallisationsfähigen zwingen kann, seine Formen anzunehmen. Aber Mitscherlich hat gezeigt, daß diese Erklärung nicht richtig ist, und er hat entdeckt, daß mehrere Körper, die er isomorphe nennt, dieselbe Krystallform annehmen, und selbst wenn sie mit proportionalen Quantitäten von denselben Körpern verbunden werden, behalten sie diese Uebereinstimmung der Form. So fand er z. B., daß Talkerde, Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul, Kupferoxyd, Kobaltoxyd und Nickeloxyd isomorph sind, und daß also alle von diesen mit proportionalen Quantitäten desselben Körpers gebildeten Verbindungen auch in gleichen Formen krystallisiren. Ihre mit Krystallwasser verbundenen schwefelsauren Salze haben nicht eine gleiche Krystallform, weil mehrere von ihnen keine proportionalen Quantitäten von Wasser enthalten, aber wenn man sie zusammenmischt, so nehmen sie die Form des einen oder des anderen der eingemischten Salze, und zugleich eine mit der Wasserquantität desselben proportionalen Menge Wassers an, und werden dadurch isomorph. Z. B. schwefelsaures Zinkoxyd mit schwefelsaurem Eisenoxydul gemischt, krystallisirt mit diesem zusammen. Krystallisirt ersteres allein, so hält sein Krystallwasser 5 Mal so viel Sauerstoff als die Basis, dagegen es im Eisenoxydul 6 Mal so viel als im Oxydul enthält, und in dem zusammenkrystallisirten Salze, welches die Form des Eisensalzes bekommt, hält das mit dem Zinksalze verbundene Wasser auch 6 Mal so viel Sauerstoff als das Zinkoxyd, und ist also ein Salz mit verändertem Gehalt an Krystallwasser. Mitscherlich hat gezeigt, daß mit allen diesen Zusammenkrystallisirungen ein solches Verhalten statt findet, und er hat dadurch zur Ausmittelung eines Verhältnisses zwischen der Zusammen-

setzung und der Krystallform, welches uns wichtige Aufschlüsse über die atomistische Constitution der Körper zu geben verspricht, den Grund gelegt. Im dritten Theil wird dieses interessanten Gegenstandes wieder erwähnt werden. —

c) Doppelte Cyanuren von Eisen mit anderen Körpern, eisenhaltige blausaure Salze. Diese sind von zweierlei Art. In der einen ist das Eisen mit der Quantität Cyan verbunden, welche nöthig ist, um wenn das Eisen auf Kosten des Wassers zu Oxydul oxydirt wird, mit dem dabei entbundenen Wasserstoff Blausäure zu bilden, und in der zweiten nimmt das Eisen noch $\frac{1}{2}$ Mal so viel Cyan auf, so daſs, wenn es auf Kosten des Wassers zum Oxyd oxydirt wird, Cyan, mit dem dabei freigewordenen Wasserstoff, Blausäure bildet.

1. Die erste dieser Klassen ist sehr lange bekannt gewesen und viel studirt worden, ehe man die Verhältnisse, in welchen seine Bestandtheile verbunden sind, ausfindig machen konnte. Das Cyan-Eisen hat die Eigenschaft mit den Cyanuren der meisten bekannten Körper, Verbindungen zu bilden, welche theils in Wasser auflöslich, theils unauflöslich sind, die mit den Salzen, welche von Säuren mit oxydirten Basen gebildet werden, eine so ausgezeichnete Aehnlichkeit haben, daſs man sie schwerlich anders als analog mit den Salzen zusammengesetzt annehmen kann. Dieser Umstand bewirkte, daſs man sie im Allgemeinen als Verbindungen von Blausäure mit zwei Salzbasen betrachtete, von welchen das Eisenoxydul immer die eine ist; aber wenn dieses auch für solche Fälle, wenn sie in Wasser aufgelöst sind, richtig ist, so scheint es nicht statt zu finden, wenn sie in fester Form sich befinden, weil einige davon, bei einer wenig erhöheten Temperatur, ganz mit derselben Erscheinung fatisciren, als wenn ein Salz sein Krystallwasser fahren läſst, und sie enthalten nachher weder Sauerstoff noch Wasserstoff, d. i. sind gänzlich zu Verbindungen von Cyan mit Metallen verwandelt. Sie geben dabei ein weiſses Salzpulver, welches, wenn es in Sauerstoffgas verbrannt wird, keine Spur von Wasser giebt,

aber welches, wie ein fatiscirtes Salz, in Wasser wieder aufgelöst wird. Die vollkommene Aehnlichkeit der Cyan-Metalle mit den Salzen giebt zu der Vermuthung Anlaſs, daſs die Cyanuren, so wie die Salze, in Wasser aufgelöst werden können, ohne daſs dieses dabei zersetzt wird, und jene in blausaure Salze verwandelt, oder daſs wenigstens, wenn eine solche Zersetzung des Wassers statt findet, das Wasser mit einer so groſsen Leichtigkeit wieder gebildet wird, daſs es für die theoretische Ansicht dieser Erklärungen gleichgültig sein kann, ob man annimmt, daſs blausaure Salze existiren oder nicht. Da das Dasein dieser wasserfreien Doppelcyanuren bewiesen ist, aber kein Umstand völlig an den Tag legen kann, ob bei ihrer Auflösung in Wasser irgend ein Theil des letzteren zersetzt und blausaure Salze gebildet werden, so werde ich sie hier nur als Cyanure betrachten, welche, ohne daſs ihre Radikale oxydirt werden, mit Wasser verbunden werden können, wobei ich zugleich bemerke, daſs die Resultate ganz dieselben werden, wenn man auch annimmt, daſs sie dabei in blausaure Salze verwandelt werden; die Benennung Cyanur und b l a u s a u r e s S a l z läuft im Ganzen auf eins hinaus und unterscheidet sich nur in einer theoretischen Voraussetzung, die auf die Erscheinungen keinen Einfluſs hat und die mit Thatsachen nicht ausgemittelt werden kann.

Diese Klasse von Doppelcyanuren stellt einige allgemeine Eigenschaften dar, die ich anführen will, ehe ich eine jede für sich erwähne. Sie besitzen eine solche Zusammensetzung, daſs, wenn sie in blausaure Salze verwandelt werden, das Eisenoxydul immer halb so viel Sauerstoff als die andere Basis aufnimmt, und in der Doppelcyanur nimmt das Eisen halb so viel Cyan als das andere Metall auf. Diejenigen, welche mit den Radikalen der Alkalien und der alkalischen Erden gebildet werden, sind in Wasser auflöslich, krystallisiren und verlieren an einem warmen Orte oder im luftleeren Raume ihr Wasser gänzlich. Diejenigen hingegen, welche von den Radikalen der eigentlichen Erden und den eigentlichen Metal-

len gebildet werden, sind mehrentheils unauflöslich und geben ihr Wasser nicht völlig ab, ehe sie von der Hitze zersetzt werden. Diese würden also eher als jene für blausaure Salze angesehen werden können. Die erstgenannten dieser Doppelcyanuren werden durch Destillation nur langsam zersetzt, es entwickelt sich Stickstoffgas, und die Eisencyanur wird mit Zurücklassung des Quadricarburetum des Eisens zersetzt, während die andere Cyanur unzersetzt bleibt. Die Doppelcyanuren mit den unedlen Metallen werden durch Destillation zersetzt und geben doppelte Carbureta der Metalle, wobei die vorher erwähnte Feuererscheinung sich einstellt, und die durch edle Metalle gebildeten werden dabei so zersetzt, daſs ihr Cyan unzersetzt entweicht und das edle Metall, mit dem Quadricarburetum des Eisens mechanisch gemengt, zurückläſst. In diesen Verbindungen wird das Cyan-Eisen weder von Alkalien noch von Schwefelwasserstoff zersetzt; mit einem Worte: die Anwesenheit des Eisens darin kann durch keine anderen Reagentien, als durch diejenigen, welche durch die Oxydation der Basen die Doppelcyanur zerstören, an den Tag gelegt werden. Die auflöslichen Doppelcyanuren werden von concentrirten Säuren, besonders in der Wärme, zersetzt; es schlägt sich Cyan-Eisen als ein weiſses Pulver, welches an der Luft blau wird, nieder, und es entwickelt sich Blausäure. Die unauflöslichen, im Gegentheil, widerstehen weit besser der zersetzenden Einwirkung der Säuren. Der gröſste Theil dieser Doppelcyanuren wird ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, und alle verbinden sich damit, auch wenn sie nicht davon aufgelöst werden, wobei sie ihre Farbe verlieren und zu einer kleisterähnlichen Masse aufschwellen. Die Auflösung ist farbenlos, und wenn sie an der freien Luft gelassen wird, so schieſst eine Verbindung der Cyanur mit der Schwefelsäure an, in dem Maaſse als das Auflösungsmittel Feuchtigkeit anzieht. Man kann diese Verbindung isolirt erhalten, wenn die Masse auf einen Ziegelstein, welcher die anhängende Säure einsaugt, gelegt wird. Diese Verbindungen müssen betrachtet werden,

entweder als Verbindungen der Säure mit den Cyanuren, in welchen Cyan den Platz des Sauerstoffs bei den Metallen ersetzt, oder als saure Salze zweier Basen mit Schwefelsäure und Blausäure. Es kann nicht ausgemacht werden, welche von diesen Ansichten die rechte ist. Wenn diese Auflösungen in Schwefelsäure mit mehr Wasser gemischt werden, so scheidet sich die Doppelcyanur ab, ohne Verbindung mit Schwefelsäure, und wird entweder zersetzt, falls sie auflöslich ist, oder, wenn sie unauflöslich ist, mit ihrer ursprünglichen Farbe und ihren früheren Charakteren niedergeschlagen. Erhitzt man die Auflösung in Schwefelsäure, so wird sie zersetzt, die Basen verbinden sich im oxydirten Zustande mit der Schwefelsäure, es entwickelt sich kohlensaures Gas, schweflichtsaures Gas und Stickstoffgas, und die Säure enthält nachher sehr viel Ammoniak, welches sich aus dem Stickstoff des Cyans und dem Wasserstoff des Wassers gebildet hat. Wird die Hitze fortgesetzt, so zersetzt sich auch das Ammoniaksalz, und man erhält schweflichtsaures Gas und Stickstoffgas.

Ich werde jetzt die merkwürdigsten dieser Doppelcyanuren beschreiben.

a) Mit Kalium; Cyan-Eisen-Kalium; eisenhaltiges blausaures Kali; Blutlaugensalz. Dieses Salz bekommt man, wenn feingeriebenes und reines Berlinerblau mit einer Auflösung von kaustischem Kali, mit kohlensaurem oder saurem kohlensauren Kali gekocht wird. Das Berlinerblau, welches man als aus blausaurem Eisenoxydul mit blausaurem Eisenoxyd bestehend ansehen kann, wird dann auf solche Art zersetzt, daſs das Eisenoxyd frei wird und die übrigen Bestandtheile von Alkali aufgenommen werden. Man setzt während des Kochens feingeriebenes Berlinerblau in kleinen Portionen zu, bis das zuletzt zugegossene nach einigem Kochen nicht mehr verändert wird. Das Alkali ist dann gesättigt. Die Auflösung wird bei gelinder Wärme abgedampft, wobei das Cyan-Eisen-Kalium in groſse, rechtwinklige Tafeln von reiner citronengelber Farbe anschieſst. Hat das Salz eine unreine Farbe, so kann man es, nach dem Fatisciren in der Wärme, in einer Retorte

bis zum Schmelzen erhitzen, wobei fremde Farbenstoffe zerstört werden. Erhält das Salz einen Ueberschufs von Alkali, so kann dieses mit destillirtem Essig gesättigt und die Cyanur dann entweder sogleich, oder nach vorhergegangenem Abdampfen mit Alkohol ausgefällt werden. Der Niederschlag bildet hellgelbe, glänzende Schuppen. Dieses Salz ist gewöhnlich mit schwefelsaurem Kali verunreinigt, welches mit essigsaurem Baryt abgeschieden werden mufs, worauf das essigsaure Kali mit Alkohol ausgezogen wird. An einem lauwarmen Orte aufbewahrt, oder, bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, in luftleerem Raume neben Schwefelsäure, verliert dieses Salz sein Krystallwasser, aber es behält seine Form und seinen Zusammenhang. Das Wasser macht 12,82 pC. seines Gewichts aus und ist gerade hinreichend, um die Metalle zu Eisenoxydul und Kali zu oxydiren, und das Cyan in Blausäure zu verwandeln. Es enthält 12,85 pC. Eisen = 16,58 Eisenoxydul, 37,11 pC. Kalium = 44,66 Kali, und 37,22 pC. Cyan = 38,64 Blausäure. Bei einer Hitze, die das Glas schmelzt, fängt es an mit Entwickelung von Stickstoffgas zersetzt zu werden, aber die Zersetzung geht schwer und langsam. Bei einer weit höheren Temperatur geht sie leichter vor sich, aber auch wenn man es in offenem Feuer in einem Tiegel zu verbrennen sucht, ist es schwer, es in Kali und Eisenoxyd zu verwandeln, weil, sobald das Cyan-Eisen zerstört ist, das Cyan-Kalium der Zerstörung lange widersteht. Mischt man eine Auflösung dieser Doppelcyanur mit salzsaurem Quecksilberoxyd und digerirt das Gemenge, so verbinden sich das Kalium und das Eisen mit dem Chlor, oder als Oxyde mit der Salzsäure, es löst sich Cyan-Quecksilber in der Flüssigkeit auf und Eisenoxyd wird niedergeschlagen. Digerirt man Cyan-Eisen-Kalium mit Quecksilberoxyd, so oxydiren sich die Metalle auf dessen Kosten, die Flüssigkeit enthält Cyan-Quecksilber und kaustisches Kali, und Eisenoxyd wird ausgeschieden. Betrachtet man die Auflösung, als enthielte sie blausaure Salze, so ist es der Wasserstoff der Blausäure, welcher das Quecksilberoxyd reducirt, wobei das Kali mit

dem Eisenoxydul zugleich in Freiheit versetzt wird, und letzteres wird von einem anderen Theil des Quecksilberoxyds oxydirt. Da sowohl das Kali als das Eisenoxydul an Stärke der Verwandtschaft das Quecksilber und seine Verbindungen übertreffen, so ist die erstere dieser Ansichten, wo Kalium sich mit einem Körper, zu welchem es eine weit gröſsere Verwandtschaft als zu Cyan hat, dem Sauerstoff nämlich, verbindet, und also seinem stärkeren Verwandtschaftsgrade folgt, annehmlicher als die letztere Ansicht, in welcher die stärkste unbekannte Salzbasis, durch die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Cyan, in Freiheit gesetzt werden würde. Dieses ist also eine Veranlassung mehr, diese Verbindungen vorzugsweise als Cyan-Metalle zu betrachten.

Wenn man in eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes eine Auflösung der vorhergehenden Doppelcyanur eintröpfelt, so bekommt man einen weiſsen Niederschlag, der im Allgemeinen als blausaures Eisenoxydul angesehen worden ist, aber von welchem Proust gezeigt hat, daſs er Kali enthält, welches mit einem Ueberschuſs von Säure nicht ausgeschieden werden kann. Dieser Niederschlag ist also eine Doppelcyanur, worin die Menge von Kalium gegen das Eisen weit geringer ist als im vorhergehenden, aber man hat damit noch keine quantitative Untersuchung angestellt. Läſst man diesen Niederschlag in Berührung mit der Luft stehen, so nimmt er Sauerstoff auf und wird blau, wenn die Flüssigkeit einen Ueberschuſs der Doppelcyanur enthielt, oder blaugrün, wenn das Eisensalz im Ueberschuſs zugegen war. Es verwandelt sich dabei in Berlinerblau, und das darin enthaltene Kalium wird, in Verbindung mit einem geringeren Theil des Eisens, in Form der gewöhnlichen Doppelcyanur, in der Flüssigkeit aufgelöst.

b) Mit Natrium; Cyan-Eisen-Natrium; eisenhaltiges blausaures Natron. Man bekommt dieses Salz auf gleiche Art wie das vorhergehende, und was ich im Allgemeinen davon gesagt habe, gilt auch von diesem. Es krystallisirt in schmalen, vierseitigen Prismen

mit diëdrischer Zuspitzung, ist gelb von Farbe und fatiscirt an der trockenen Luft, wobei das Salz in ein weiſses Pulver zerfällt. Dieses Salz löst sich in $4\frac{1}{2}$ Th. kaltem und in weit weniger siedendheiſsem Wasser auf, und die Auflösung krystallisirt während des Abdampfens. Es enthält 39 pC. Krystallwasser, oder 4 Mal so viel als erfordert würde, um die Cyanur in ein blausaures Salz zu verwandeln.

c) Mit Ammoniak; Cyan-Eisen-Ammonium; eisenhaltiges blausaures Ammoniak. Dieses Salz wird erhalten, wenn man reines Berlinerblau mit überschüssigem kaustischen Ammoniak digerirt, wobei dieses jedoch nicht völlig zersetzt wird, sondern eine graubraune Masse zurückläſst, die durch Behandlung mit Säuren wieder Berlinerblau bildet. Die Auflösung wird dem freiwilligen Abdampfen überlassen, wobei sie allmählig in glänzende, strohgelbe Krystalle von einer regelmäſsigen octaëdrischen Form anschieſst. Man bekommt diese zuweilen von grüner Farbe, und zuweilen kann die Auflösung gar nicht zum Krystallisiren gebracht werden, welches dann von einem unreinen Berlinerblau herrührt, so wie ich es weiter unten erwähnen werde. Mir ist keine Methode bekannt, das Salz in diesem Falle so zu reinigen, daſs es krystallisirt. Die sicherste Art, dieses Salz rein zu erhalten, ist, ein Bleisalz mit einer Auflösung von reiner Doppelcyanur von Eisen und Kalium niederzuschlagen und den gewaschenen Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak zu zerlegen. Um die Abdampfung zu umgehen, kann die Doppelcyanur mit Alkohol niedergeschlagen werden, worin diese, so wie die übrigen, wenig oder gar nicht auflöslich ist. Wenn dieses Salz an der freien Luft abgedampft wird, so verfliegt allmählig blausaures Ammoniak, und das Cyan-Eisen verwandelt sich auf Kosten der Luft in Berlinerblau, welches sich aus dem reinen Salze mit blauer, aber aus dem unreinen mit grüner Farbe niederschlägt. Wird dieses Salz in trockener Form bis $+ 40°$ an der Luft erhitzt, so geschieht damit dieselbe Veränderung, und es wird blau, aber in luftleerem Raume

kann

kann es ohne Veränderung abgedampft werden, weil das Cyan-Eisen dann nicht Gelegenheit bekommt sich zu oxydiren. Dieses Salz enthält Wasser, dessen Menge gerade hinreicht, um das Cyan-Eisen in blausaures Eisenoxydul zu verwandeln, und wenn man es in Destillationsgefäſsen erhitzt, so entweicht blausaures Ammoniak oder Cyan-Ammonium und Wasser; das Cyan-Eisen bleibt zurück und wird, so wie ich es bei dem Kohleneisen angeführt habe, in einer höheren Temperatur zersetzt.

d) Mit Barium; Cyan-Eisen-Barium; eisenhaltiger blausaurer Baryt kann durch Digestion von Barythydrat mit Berlinerblau erhalten werden; aber diese Methode ist, in Ansehung der Schwerauflöslichkeit der Doppelcyanur in Wasser, weniger vortheilhaft. Man bekommt es am besten, wenn eine kochende Auflösung von einem Theil salzsauren Baryts mit einer ebenfalls kochenden Auflösung von 2 Th. krystallisirtem Cyan-Eisen-Kalium gemischt und der Abkühlung überlassen wird, wobei das Cyan-Eisen-Barium während der Abkühlung in kleinen rhomboidalen Prismen, von gelber Farbe, krystallisirt. Aus der Mutterlauge bekommt man durch Abdampfung noch mehr davon. Dieses Salz braucht zu seiner Auflösung 100 Th. kochendheiſses und 1920 Th. kaltes Wasser. Einer Wärme von + 40° ausgesetzt, fatiscirt es und wird weiſs, ohne zu zerfallen, wobei es 16,56 pC. Wasser verliert, und dieser Verlust vermehrt sich nicht, wenn das Salz ziemlich stark erhitzt wird. Es hält dabei $1\frac{1}{2}$ pC. Wasser zurück, welches erst beim Zerlegen des Salzes sichtbar wird; der ganze Wassergehalt beträgt also 18 pC. Die Menge Wasser, welche das Salz auf diese Art behält, wäre hinreichend, die Hälfte des Eisens in blausaures Eisenoxydul zu verändern, und der ganze Wassergehalt ist doppelt so groſs als es nöthig wäre, um die Cyanur in ein blausaures Doppelsalz zu verwandeln.

e) Mit Strontium; Cyan-Eisen-Strontium; eisenhaltige blausaure Strontianerde bekommt man, wenn Berlinerblau mit Strontianhydrat behandelt

wird. Die Verbindung ist in 4 Th. kaltem Wasser auflöslich, und schieſst unter freiwilliger Abdampfung in gelbe Krystalle an. Sie ist übrigens nicht näher untersucht.

f) Mit Calcium; Cyan-Eisen-Calcium; eisenhaltigen blausauren Kalk erhält man, wenn Berlinerblau mit Kalkhydrat gekocht wird. Der Kalk zersetzt das Berlinerblau nicht völlig, sondern giebt ein hellgelbes Oxyd, welches, mit Säuren behandelt, sehr viel Berlinerblau giebt, und aus welchem ein Ueberschuſs von Kalk kein Cyan mehr auszieht. Diese Doppelcyanur ist in Wasser sehr leichtauflöslich. Zur Consistenz von dünnem Syrup abgedampft und darauf an einem erwärmten Orte sich selbst überlassen, schieſst sie in sehr groſse blaſscitrongelbe Krystalle an, welche die Form schiefer, vierseitiger Prismen haben. Bei + 40° fatisciren diese Krystalle und behalten ihre Form, verlieren 39,61 pC. Wasser, aber behalten dabei, so wie das Cyan-Eisen-Barium, eine Quantität Wasser, welche hinreichend wäre, um den halben Eisengehalt in ein blausaures Salz zu verwandeln; der ganze Wassergehalt beträgt also 41,33 pC., oder ist 4 Mal so groſs als es nöthig ist, um die ganze Cyanur in blausaures Salz zu verwandeln. Die Ursache, warum dieser geringe Wassergehalt einiger Doppelcyanure so stark zurückgehalten wird, ist schwer zu entdecken.

g) Mit Magnesium; Cyan-Eisen-Magnesium; eisenhaltige blausaure Talkerde wird erhalten, wenn man Magnesia mit Berlinerblau kocht. Die Auflösung ist gelb, und giebt, nach Hagen, wenn sie abgedampft wird, ein zerflieſsendes Salz.

h) Die Doppelcyanuren mit den Radikalen der eigentlichen Erden (oder ihre eisenhaltigen blausauren Salze) sind ebenfalls wenig untersucht. Mit Beryllium bekommt man eine auflösliche Verbindung, wenn neutrale schwefelsaure Beryllerde mit einem Ueberschuſs von Cyan-Eisen-Blei digerirt wird. Die Auflösung trocknet zu einem durchsichtigen Firniſs ein, der bei einer angehenden Zersetzung etwas blau wird. Wird derselbe

Versuch mit schwefelsaurer Thonerde gemacht, so bekommt man eine unauflösliche Verbindung, und die Flüssigkeit enthält beinahe nichts als Wasser. Mit dem Cyan-Eisen-Kalium erhält man jedoch in Auflösungen von Thonerde keinen Niederschlag. Die Thonerde wird von eisenhaltiger Blausäure (Cyan-Eisen-Wasserstoff) aufgelöst, aber die Auflösung wird während des Abdampfens meistens zersetzt. Yttererde wird von dem Cyan-Eisen-Kalium mit weifser Farbe niedergeschlagen.

Mit den Metallen giebt das Eisen Doppelcyanure, wovon im Allgemeinen nur die Farbe und die Auflöslichkeit in Wasser untersucht sind. Es bildet Doppelcyanure nur mit den Metallen, deren Oxyde Salzbasen sind, nicht mit denen, welche Säuren bilden, wenn sie kein basisches Oxyd haben, in welchem Fall die Zusammensetzung der Cyanur diesem proportional ist. Es bildet deswegen auch keine Doppelcyanure mit denjenigen, welche an der Gränze zwischen diesen stehen, z. B. Gold, Platina, Rhodium und Iridium. Man bekommt diese Cyan-Eisen-Metalle auf die Art, dafs das neutrale Metallsalz mit einer Auflösung von Cyan-Eisen-Kalium gemischt wird, wobei letzteres sich oxydirt und das Metall reducirt, dessen Säure es aufnimmt, indem es sein Cyan dem Metall abgiebt. Die neue Verbindung ist in Wasser unauflöslich; einige lassen sich auch sogar in überschüssiger Säure nicht auflösen, andere, im Gegentheil, werden von verdünnten Säuren aufgelöst. Von Alkali werden sie zersetzt und das Metall wird im oxydirten Zustande abgeschieden, während das Cyan und das Eisen ausgezogen werden. Ihren Hauptcharakter, die Farbe, werde ich in folgende tabellarische Uebersicht stellen.

Silber — weifs, nimmt während des Trocknens einen leichten Stich ins Blaue.

Quecksilber — weifs, wird nach wenigen Augenblicken in Cyan-Eisen, welches sich blau färbt, und in Cyan-Quecksilber, welches sich auflöst, zersetzt.

Kupfer — rothbraun, siehe Kupfer, S. 415.

Wismuth — weifs.

Zinn — weifs.
Blei — weifs, mit einem Stich ins Gelbe.
Zink — weifs.
Nickel — weifs, sich ins Gelbgrüne ziehend.
Kobalt — grünlich, wird aber bald, selbst bei dem Ausschlufs der Luft, grauroth *).
Mangan — weifs, aber zuweilen schön phirsichblüthroth. Wird in Säuren aufgelöst.
Cerium — weifs, in Säuren auflöslich.
Uran — rothbraun, dem Oxyd entsprechend.
Chrom — graugrün, in concentrirter Schwefelsäure unauflöslich.

Noch habe ich zwei Verbindungen von Eisen mit Blausäure oder Cyan zu erwähnen, nämlich eisenhaltige Blausäure und Berlinerblau.

Die Doppelcyanur von Eisen und Wasserstoff, Cyan-Eisen-Wasserstoff, oder die sogenannte eisenhaltige Blausäure *(acidum ferro-prussiacum, ferro-cyanicum)* wurde von Porret entdeckt, und sie ward von ihm *Ferruretted chyazic acid* **) genannt. Er bekam sie, theils wenn das Cyan-Eisen-Barium mit Schwefelsäure niedergeschlagen wurde, theils wenn er die Doppelcyanur von Kalium mit einer Auflösung von Weinsteinsäure in Alkohol zersetzte, wobei sich *Cremor Tartari* bildete, die eisenhaltige Blausäure im Alkohol aufgelöst wurde, und nach seiner Abdampfung in gelblichen, cubischen Krystallen erhalten werden konnte. Man erhält sie jedoch am besten aus der Doppelcyanur von Blei oder Kupfer, die, noch nafs, mit Wasser gemischt

*) Dieses scheint von einer Aufnahme von Wasser herzurühren und gleicht dem beim Zutritt des Wassers gewöhnlichen Uebergang der Kobaltsalze von Grün in Roth. Erhitzt giebt es Wasser und nimmt, ehe es zerlegt zu werden anfängt, eine grünliche Farbe wieder an.

**) Die Veranlassung dieses Namens nahm er von C, Hy, Az, welche die Anfangsbuchstaben der Bestandtheile der Säure ausmachen, aus denen er dann den Namen zusammensetzte.

wird, worin man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Der Schwefel verbindet sich mit dem Metall, der Wasserstoff mit dem Cyanogen zu Blausäure, d. i. zu Cyan-Wasserstoff, der mit dem Cyan-Eisen in Verbindung tritt und im Wasser aufgelöst wird. Man nimmt den Ueberschuſs von Schwefelwasserstoff gröſstentheils, aber nicht gänzlich, mit einer gröſseren Quantität des Cyan-Eisen-Blei's weg, worauf die Flüssigkeit schnell filtrirt und in luftleerem Raume neben Schwefelsäure zur Trockne abgedampft wird. Man bekommt eine weiſse Masse, ohne Spuren von Krystallisation. Wird diese mit ein Wenig lauwarmen, luftfreien Wasser übergossen, so wird sie darin unverändert aufgelöst, aber es bildet sich ein Wenig Berlinerblau, wenn das Wasser Luft enthielt. Die Auflösung hat weder Farbe noch Geruch, wenn sie sich nicht im Zustande der Zersetzung befindet, hat einen reinen, angenehmen sauren und nachher ein Wenig zusammenziehenden Geschmack, und zeigt keine von den Charakteren der Blausäure. Sie röthet das Lackmuspapier, löst kohlensaure Salze mit Aufbrausen auf, bildet mit diesen Doppelcyanure, und verhält sich in allem, wie eine ziemlich starke Säure, denen, welche Sauerstoff enthalten, ähnlich. Sie soll nicht giftig sein. Wird ihre Auflösung an einem erwärmten Orte dem freiwilligen Abdampfen überlassen, so schieſst sie in kleine, farbenlose, durchsichtige Krystalle an, die Gruppen concentrischer Strahlen ausmachen, welche, dem Ansehen nach, aus vierseitigen Prismen zusammengesetzt sind. In ihrem krystallisirten Zustande scheint sie Krystallwasser zu enthalten und sich dadurch von der weiſsen, in Wasser langsamer auflöslichen Masse, die nach dem Abdampfen in luftleerem Raume zurückbleibt, zu unterscheiden. Diese letztere giebt bei der trockenen Destillation erst wasserfreie Blausäure und dann ein Gemenge von blausaurem und kohlensaurem Ammoniak, welches verursacht, daſs die letzten Tropfen von Blausäure endlich erstarren. Das Quadricarburetum des Eisens bleibt in der Retorte zurück. Wenn eine Auflösung dieses sauren Körpers der Luft lange ausgesetzt wird,

so oxydirt sich das Cyan-Eisen zu Berlinerblau, und die Blausäure dampft davon ab. Wird sie gekocht, so entweicht allmählig blausaures Gas, es schlägt sich Cyan-Eisen mit weiſer Farbe nieder, und wird allmählig blau, je nachdem es von der Luft getroffen wird und die Flüssigkeit bekommt, nachdem sie eine kleine Weile gekocht ist, einen weniger sauren und mehr zusammenziehenden Geschmack, als wenn sie mehr Cyan-Eisen aufgelöst enthielt. Auch in trockener und krystallisirter Form kann der Cyan-Eisen-Wasserstoff nicht lange aufbewahrt werden, wenn er mit der Luft in Berührung kommt. Er wird blau, stöſst Blausäure aus und in kurzer oder längerer Zeit bleibt nur Berlinerblau zurück. — Es ist gewiſs eine sehr interessante Erscheinung, daſs dieser Körper weit ausgezeichnetere Eigenschaften einer Säure besitzt, als reine Blausäure, da man erwarten sollte, daſs die elektronegativen Eigenschaften der letzteren, durch die Verbindung mit einem so elektropositiven Körper, wie das Eisen ist, vermindert werden würden. Dieser Umstand hat auch zu vielen verschiedenen Ansichten über die Natur dieses Körpers Veranlassung gegeben. Porret und nach ihm Thomson und Robiquet haben sie als eine eigene Säure angesehen, worin metallisches Eisen der eine Bestandtheil wäre. Gay-Lussac betrachtet sie als eine Wasserstoffsäure eines aus Eisen und Cyan zusammengesetzten Radikals, welches er *Cyanoferre* nennt. Ich werde weiter unten auf diese Ansicht zurückkommen. Auf der anderen Seite kann sie für ein saures blausaures Eisenoxydul gehalten werden, welche mit dreimal so viel Blausäure als im neutralen Salze verbunden ist und welches durch die Neigung des Eisens, mit anderen Basen Doppelsalze zu bilden, die Eigenschaft einer stärkeren Säure als die Blausäure besitzt, wodurch also die Affinität, welche die Blausäure allein ursprünglich hat, durch diejenige, welche die Anwesenheit des Eisens giebt, vermehrt wird, ungefähr wie saures weinsteinsaures oder kleesaures Kali zu verschiedenen Metalloxyden eine gröſsere Verwandtschaft haben, als Weinsteinsäure oder Kleesäure allein.

Endlich kann man auch, wie es mit der im Vorhergehenden vorzugsweise angeführten Erklärungsart am besten übereinstimmt, dieselbe als eine Doppelcyanur von Eisen und Wasserstoff betrachten, in welcher der Wasserstoff mit doppelt so viel Cyan als das Eisen verbunden ist, und es würde, um Wasser zu bilden, doppelt so viel Sauerstoff aufnehmen, als das Eisen zur Bildung von Oxydul nöthig hat. Im Ganzen kann es ganz gleichgültig sein, welcher der zwei letzteren Ansichten man folgt, weil sie sich nur darin unterscheiden, daſs die erstere annimmt, das Eisen befinde sich darin als blausaures Oxydul, da die letztere Cyan-Eisen voraussetzt. Versuche können hierüber nichts entscheiden. Da die im luftleeren Raume eingetrocknete Säure bei der trockenen Destillation eine Menge Ammoniak giebt, wovon ein Theil kohlensauer ist, so kann dieses nur durch die Anwesenheit von Wasser entstanden sein, dessen Wasserstoff sich mit dem Stickstoff des Cyan-Eisens verbunden hat, wodurch es unmöglich wird zu entscheiden, ob dieses Wasser sich als solches darin befindet, oder ob seine Bestandtheile zur Bildung von blausaurem Eisenoxydul verwendet waren. Sie besteht entweder aus 46,57 Th. Blausäure und 53,43 blausaurem Eisenoxydul, oder aus 46,57 Cyan-Wasserstoff (Blausäure), 45,77 Cyan-Eisen und 7,66 Wasser, und sie enthält 23,27 pC. Eisen. So wie die übrigen Doppelcyanuren des Eisens, wird sie durch Schwefelsäure aufgelöst, und wenn die Säure an der Luft angefeuchtet wird, schlägt sich die Verbindung mit der Schwefelsäure als ein weiſses, nicht krystallinisches Pulver nieder. Dieses Pulver wird leicht und ohne Rückstand in Wasser aufgelöst, die Auflösung enthält Schwefelsäure und Cyan-Eisen-Wasserstoff, der sogleich Berlinerblau abzusetzen anfängt.

Das Berlinerblau wurde im Jahre 1710 von einem Fabrikanten in Berlin, Namens Diesbach, durch Zufall entdeckt. Er sollte eine gemischte Auflösung von Cochenill, Alaun und Eisenvitriol mit kohlensaurem Kali fällen, wobei er einen blauen Niederschlag erhielt. Das hiezu angewandte kohlensaure Alkali war von Dippel

geliefert, der sich bei seinen Versuchen um das Oel, welches nach ihm den Namen hat *(Oleum animale Dippeli)*, darzustellen, desselben bedient hatte. Aber die Art, das Berlinerblau zu bereiten, wurde erst im Jahr 1724 von Woodward in London bekannt gemacht. Es wird jetzt als Malerfarbe auf die Art im Groſsen bereitet, daſs getrocknetes Blut, Haare, Hufe, oder andere thierische Stoffe, mit Pottasche gemengt, in einem Tiegel von Eisen so lange geglüht werden, bis die flatternden Flammen aufhören, wobei die Masse vom Feuer genommen, wohl bedeckt und abgekühlt wird; man übergieſst sie darauf mit Wasser, welches sowohl einen Theil noch unveränderte Pottasche als eine nicht unbedeutende Menge Cyan-Kalium (blausaures Kali) auflöst. Mit dieser Auflösung fällt man eine mit Alaun vermischte Auflösung von Eisenvitriol, wobei man einen blauen Niederschlag bekommt, dessen Farbenhöhe von dem ungleichen Ueberschuſs an Alkali in der Lauge, von dem verschiedenen Zusatz von Alaun und von der Oxydationsstufe des Eisens im aufgelösten Vitriol abhängt. Der Zusatz von Alaun geschieht eigentlich, um das freie Alkali zu sättigen, welches dann Thonerde niederschlägt, wovon die Farbe nicht so sehr verdorben wird, als wenn ein Ueberschuſs von Eisenoxyd zugleich niedergeschlagen werden würde, wodurch die Farbe grün wird. Dieser Zusatz von Alaun ist eigentlich als eine Verfälschung anzusehen, und er ist die Ursache, daſs das im Handel vorkommende Berlinerblau von so verschiedener Farbe ist. Fabrikanten, welche die höchste Güte des Fabrikats zu erreichen streben, bedienen sich deswegen nicht des Alauns, sondern ziehen den mit dem Berlinerblau niedergeschlagenen Ueberschuſs von Oxyd mit Schwefelsäure aus, wodurch man eine reine Farbe bekommt, obgleich die Quantität derselben geringer ist. Um das Berlinerblau völlig rein zu erhalten, muſs man es mit reinem Cyan-Eisen-Kalium, welches in die Auflösung eines Eisenoxydsalzes getröpfelt wird, bereiten. Es hat eine schöne und tief dunkelblaue Farbe; während des Abwaschens backt es stark zusammen, und es ist sehr schwer, es völlig rein zu

erhalten, da es gewöhnlich stets eine geringe Spur von Kali zurückbehält, die nach seinem Verbrennen entdeckt wird. Nach Raimond soll das schönste Berlinerblau erhalten werden, wenn es aus salpetersaurem Eisenoxyd niedergeschlagen wird und die Schönheit der Farbenschattirung soll so ausgezeichnet sein, daſs sie die gröſseren Kosten dieses Salzes belohnt. Berlinerblau ist, auſser in concentrirter Schwefelsäure, unauflöslich, mit welcher es sich zu einer kleisterähnlichen Masse verbindet, und aus welcher es von Wasser unverändert abgeschieden wird. Man kann es sehr stark erhitzen, ohne daſs es sich verändert, und es hat zur hygroscopischen Feuchtigkeit eine äuſserst starke Attraction. Von Salzbasen wird es zersetzt, es scheidet sich Eisenoxyd ab und eisenhaltige Blausäure wird ausgezogen. Erhitzt man es in einem Destillationsapparate, so giebt es erst ein Wenig Wasser, darauf ein Wenig blausaures Ammoniak, und dann kommt kohlensaures Ammoniak, von Feuchtigkeit begleitet, bis die Operation beendigt ist. Es bleibt eine schwarze, kohlige Masse in der Retorte zurück, welche auf die beim Kohlenstoffeisen angeführte Art mit vieler Lebhaftigkeit verglimmt und das Tricarburetum des Eisens zurückläſst. Es ist schwer zu entscheiden, wie man die Zusammensetzung des Berlinerblaus ansehen soll. Proust zeigte zuerst, daſs eine Verbindung von blausaurem Eisenoxydul mit blausaurem Eisenoxyd zu seiner Bildung nöthig wäre, und in der Hypothese von blausauren Salzen ist es auch wirklich ein Doppelsalz dieser beiden Oxyde. Aber es scheint, als gäbe es wenigstens zwei blaue Verbindungen, die eine nicht ganz ähnliche Zusammensetzung haben. Die eine von diesen ist neutral, und die andere hat einen Ueberschuſs der Basis. Neutrales Berlinerblau bekommt man, wenn zu der Doppelcyanur von Kalium und Eisen eine neutrale Auflösung von z. B. salzsaurem oder salpetersaurem Eisenoxyd gemischt wird, wobei die Neutralität der Flüssigkeit nicht verändert wird, so lange nicht ein Ueberschuſs des Eisensalzes hinzugekommen ist. Das Kalium wird also im niedergeschlagenen Berlinerblau, wenn die Verbindung als

ein blausaures Salz angesehen wird, von einer Quantität Eisenoxyd ersetzt, dessen Sauerstoff 2 Mal so groſs als im Oxydul ist; oder wenn man es als Cyanur betrachtet, muſs das aus dem Eisenoxyd reducirte Eisen, im gleichen Gewicht Metall, mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Cyan, wie der andere Theil, verbunden sein. Dieses Verhältniſs trifft auch ein, wenn man dieses Berlinerblau mit Alkali aufs Neue zerlegt. Das Alkali nimmt mit Cyan eine Portion Eisen auf und läſst unaufgelöstes Eisenoxyd zurück. Schlägt man das aufgenommene Eisen mit Quecksilberoxyd nieder und vergleicht das Gewicht dieses Niederschlages mit dem des unaufgelösten, so verhält sich das Gewicht des ersteren zum letzteren wie 3 : 4. Das mit Schwefelwasserstoffgas und Wasser behandelte neutrale Berlinerblau, wird auf die beim einfachen Cyan-Eisen angeführte Art weiſs und die Flüssigkeit enthält einen Theil aufgelösten Cyan-Eisen-Wasserstoff, welchen das oxydirte Eisen mehr enthalten konnte, als nachdem es vom Wasserstoff zum Oxydul reducirt ist, wenn das Salz als ein blausaures Doppelsalz betrachtet wird, oder welche durch den Wasserstoff von dem mit $1\frac{1}{2}$ Th. Cyan verbundenen Eisen weggenommen wurde, wenn dieses zur gewöhnlichen weiſsen Cyanur wieder zurückgeführt ward. —

Basisches Berlinerblau wird gebildet, wenn man in Cyan-Eisen-Kalium ein Eisenoxydulsalz mit der Vorsicht eintröpfelt, daſs nicht die ganze Quantität des ersteren zersetzt wird, und den so entstandenen weiſsen Niederschlag auf einem flachen Gefäſse dem Zutritt der Luft ausgesetzt stehen läſst, bis er blau wird. Enthält die Flüssigkeit einen Ueberschuſs des Eisensalzes, so wird sie von eingemengtem Eisenoxydhydrat grün. Da durch das Blauwerden des Niederschlags die Neutralität der Flüssigkeit nicht verändert wird, so ist es einleuchtend, daſs dieses von der Oxydation und Bildung eines basischen Doppelsalzes, dem ähnlich, welches z. B. von neutralem, phosphorsaurem Eisenoxydul entsteht, herrühren muſs. Dieses Berlinerblau hat die Eigenschaft, daſs es sich, nachdem die Salze durch Waschen entfernt sind, und das Wasser, wo-

mit es übergossen wird, rein zu werden anfängt, zur schönen, dunkelblauen Flüssigkeit auflöst, die als Lavirfarbe angewandt werden kann. Man kann es eintrocknen, und es ist nachher in Wasser wieder gröſstentheils auflöslich. Die Auflösung wird von Säuren und Salzen niedergeschlagen, aber der Niederschlag ist in reinem Wasser wieder auflöslich. Von Alkohol wird es nicht niedergeschlagen. Ich habe Auflösungen davon über ein Jahr aufbewahrt, ohne daſs sich Berlinerblau daraus abgesetzt hat. Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in eine solche blaue Flüssigkeit, so wird sie schwarz und die Flüssigkeit enthält keine freie eisenhaltige Blausäure.

Es ist schwer, die Quantität des Eisens im Berlinerblau zu bestimmen, wegen der verschiedenen Quantität hygroscopischer Feuchtigkeit, die es enthält. Man bedient sich des Berlinerblaus als Malerfarbe, sowohl in Wasser als in Oel, und es zeichnet sich durch eine schöne Tiefe und Beständigkeit der Farbe aus. Man hat angefangen, durch Beizen in Cyan-Eisen-Kalium und Eintauchen in eine Eisenauflösung, Seide damit zu färben. Auch hat man sich in Schweden einige Zeit lang desselben als Beimischung der Papiermasse bedient, um dieser einen Stich ins Blaue zu geben, welcher sonst durch Schmalte erhalten wird; aber das Papier bekommt eine grünliche Farbe und ein häſsliches Ansehen. Man bereitet eine Verbindung von Stärke mit Berlinerblau, von einer schönen mittelblauen Farbe, die sehr hoch geschätzt wird, aber dessen Bereitungsart unbekannt ist. Kocht man sie in Wasser, so löst sich die Stärke auf und die Masse wird kleisterähnlich und grün. Durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure kann die Stärke ausgezogen werden, ohne daſs die blaue Farbe zerstört wird. — Man bediente sich eine Zeit lang des Cyan-Eisen-Kaliums, um bei Mineralanalysen das Eisen als Berlinerblau niederzuschlagen, wobei man $\frac{4}{7}$ des nach der Glühung rückständigen Eisenoxyds, als aus der Auflösung niedergeschlagen, annahm. Jetzt bedient man sich desselben nicht mehr, weil das Cyan-Eisen-Kalium so leicht zersetzt wird und dem Nie-

derschlage auch einen Theil seines Eisens, aufser dem was man berechnet hat, abgiebt.

Wenn bei der Bereitung des Berlinerblaus im Grofsen die Blutlaugenmasse nicht hinreichend durchgeglüht wird, so bekommt man ein Berlinerblau, welches, wenn man es zur Bereitung des Cyan-Eisen-Kaliums anwendet, eine grünliche Auflösung giebt, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Berlinerblau enthält aufserdem auch Thon, und man empfiehlt ihn mit Salzsäure auszuziehen; aber wenn man sich des kohlensaurem Alkali's bedient, bedarf man desselben nicht. Diese grüne Verbindung bildet während des Eintrocknens grüne Schuppen, die nach einem Tage an der Luft dunkelgrau werden und sich mit grüner Farbe in Wasser wieder auflösen, indem sich ein grünes Pulver absetzt. Ich habe diese Verbindung analysirt, aber sie giebt dieselbe Menge Eisenoxyd und Kali, wie die gewöhnliche. Die beste Art, sie zum Krystallisiren zu bringen, ist, wenn man sie nach strengem Trocknen bis zum Schmelzen erhitzt; aber man verliert dabei einen Theil, der vom Wasser der begleitenden fremden Stoffe zersetzt wird. Man bekommt bei der Wiederauflösung viel Kohlenstoffeisen, und es wird eisenfreies Cyan-Kalium in der Flüssigkeit aufgelöst. Das nach der Behandlung von dieser Art Berlinerblau mit Alkali rückständige Eisenoxydyhdrat wird in Berührung mit der Luft dunkeler.

Das Hydrat der Baryterde bringt diese grüne Verbindung mehr als irgend eine andere Basis hervor. Sie bleibt nach dem Krystallisiren des reinen Salzes in der Auflösung zurück und ist auch in Weingeist auflöslich. Unter Zutritt der Luft langsam abgedampft, setzen sich kleine, farbenlose Krystalle von salpetersaurem Baryt ab und die grüne Farbe wird zerstört; aber sie kommt wieder zum Vorschein, wenn das eingetrocknete Salz mit Alkohol übergossen und eine Zeit lang dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Diese grüne Verbindung giebt, so wie das grüne Kalisalz, mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau. Die Kalkerde giebt nicht diese grüne Modification, und es ist wahrscheinlich, dafs

sie in dem von dieser Erde unzersetzt zurückgelassenen gelben, basischen Salze zurückbleibt. Das Ammoniak dagegen giebt eine beträchtliche Menge des so modificirten Salzes; bisweilen bekommt man nur dieses. Es krystallisirt dann nicht mehr in seiner vorigen Form, sondern erst wenn es die Consistenz von Syrup erhalten hat, gesteht die Masse zu einer Anhäufung grüner, nadelförmiger Krystalle. Versetzt man die Auflösung dieses Salzes mit Alkohol, so wird es mit grüner Farbe niedergeschlagen, und es sammelt sich unter dem Alkohol ein dicker, grüner Syrup. Durch oft wiederholtes Auflösen und Abdampfen wird es allmählig zerlegt, mit Absatz eines grünen Pulvers; aber der Rückstand ist von gleicher Beschaffenheit. Von überschüssigem Ammoniak wird es braun; aber es nimmt die grüne Farbe wieder an, wenn der Ueberschuſs des Ammoniaks verflogen ist. Essigsäure verändert die Farbe nicht. Sogar das reine Ammoniaksalz wird durch wiederholtes Abdampfen zu der grünen Variation verändert, und man bekommt bisweilen unklare, dunkelgrüne, octaëdrische Krystalle. Der grüne Stoff, welcher bei diesen Operationen niedergeschlagen wird, ist Berlinerblau in einer jenen entsprechenden Modification, derjenigen, welche von Chlor-Cyansäure mit Eisensalzen gebildet wird, ganz unähnlich. Säuren geben ihm seine blaue Farbe wieder. Von Kali wird es nur langsam zersetzt und es giebt dabei eine ins Grüne spielende, rostfarbige Masse. Bei dem Glühen riecht der grüne Stoff stark nach Hirschhorn und giebt, so wie reines Berlinerblau, viel kohlensaures Ammoniak.

2. Die zweite Klasse von Cyan-Eisen, in welcher das Eisen mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Cyan als in den vorhergehenden verbunden ist, d. i. in welcher es dem blausauren Eisenoxyde entspricht, ist von Leopold Gmelin vor Kurzem entdeckt worden. Von dieser Klasse ist nur eine Verbindung näher untersucht worden. Diese ist die mit Kalium. Um sie zu erhalten, verfährt man auf folgende Art: Man löst krystallisirtes Cyan-Eisen-Kalium in Wasser auf und leitet in diese Auflösung Salzsäure-Superoxydul

oder Chlor, bis die Auflösung keine Eisenoxydsalze mehr fällt. Es ist hiezu nicht viel Chlor nöthig, und bei dem Kerzenlicht sieht man am besten, wenn die Operation beendigt ist, weil die Flüssigkeit, welche vorher grünlich scheint, roth wird. Man hört dann auf, mehr Chlor zuzusetzen, weil dieses das schon gebildete Salz zerstören würde. Die Flüssigkeit wird filtrirt und in einem mit hohen Wänden versehenen Gefäfse einer langsamen Verdunstung überlassen. Das Salz krystallisirt erst in nadelförmigen, beinahe metallischglänzenden, zwischen gelb und roth spielenden Krystallen. Diese werden nun aufgelöst und umkrystallisirt, wobei man das Salz in schönen, rubinrothen, durchsichtigen, bisweilen ziemlich grofsen Krystallen, von einer verwickelten Krystallform, bekommt. Diese Krystalle enthalten kein Wasser, d. i. sie enthalten weder Eisenoxyd noch Blausäure, und das Kalium und das Eisen stehen zu einander in dem Verhältnifs, dafs beide eine gleiche Quantität Cyan aufnehmen, und dafs wenn sie, das erste zu Kali und das zweite zu Eisenoxyd, oxydirt werden, eine gleiche Menge Sauerstoff aufnehmen. Das Salz besteht aus 35,68 Kalium, 16,48 Eisen und 47,84 Cyan. Wird dieses Salz in der Flamme eines Lichts erhitzt, so brennt es mit Lebhaftigkeit und sprühet knisternde Eisenfunken umher. In Destillirgefäfsen erhitzt, verwandelt es sich in gewöhnliches Cyan-Eisen-Kalium, giebt Cyangas und Stickstoffgas ab, und bei der Auflösung der geschmolzenen Masse bleibt ein Wenig Kohlenstoffeisen zurück. 1 Th. dieses Salzes löst sich in 38 Th. kalten Wassers auf. Die Auflösung ist gelb und wird als eine rothbraune Masse, die aus sehr kleinen Krystallen besteht, von Alkohol gefällt. Das Salz ist jedoch in Alkohol nicht ganz unauflöslich. Die Auflösung dieses Salzes in Wasser ist das empfindlichste Reagens für Eisenoxydul, weil eine Flüssigkeit, welche nur die geringste Spur davon enthält, grün wird, und wenn sie einen gröfseren Gehalt von Eisenoxydul besitzt, Berlinerblau niederschlägt. Auflösungen von Eisenoxyd, im Gegentheil, werden davon weder gefällt noch verändert.

L. Gmelin hat gefunden, daſs mit Natron, Ammoniak, Baryterde und Kalkerde ähnliche rothe, in Wasser auflösliche Salze gebildet werden. Mischt man die Auflösung des eben beschriebenen Salzes mit Metallsalzen, so entstehen voluminöse, farbige Niederschläge. Ihre Farbe ist, nach Gmelins Versuchen, von:

Titan — bräunlichgelb.
Uran — röthlichbraun.
Mangan — bräunlichgrau.
Kobalt — dunkelrothbraun.
Nickel — gelblichbraun.
Kupfer — schmutziggelbbraun.
Silber — pomeranzengelb.
Quecksilber, sowohl von Oxydulsalzen als von Oxydsalzen — gelb.
Zinn — weiſs.
Zink — pomeranzengelb.
Wismuth — gelbbraun.

Mit Blei bekommt man Anfangs keinen Niederschlag, aber es setzen sich nach einer Weile rothbrauue Krystalle ab. Uebergieſst man diese nachher mit Schwefelsäure, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, die bei freiwilligem Abdampfen in braungelben Nadeln anschieſst. Diese Krystalle reagiren auf Lackmus wie eine Säure, haben einen sauren, nachher zusammenziehenden Geschmack, und werden bei gelinder Hitze in Blausäure und Berlinerblau zersetzt. Diese Krystalle bestehen in einer Verbindung von Blausäure (Cyan-Wasserstoff) mit rothem Cyan-Eisen, in einem solchen Verhältniſs, daſs das Eisen und der Wasserstoff dieselbe Menge Cyan aufnehmen. Das Eisen befindet sich darin zum Cyanogen in demselben Verhältnisse, wie in der vorher erwähnten eisenhaltigen Blausäure; aber diese enthält $\frac{1}{3}$ mehr Wasserstoff als die rothe Säure. Die letztere besteht aus 1,39 Wasserstoff, 25,28 Eisen und 73,33 Cyan, oder aus 38 Th. Cyan-Wasserstoff und 62 Th. rothem Cyan-Eisen. Ob sie chemisch gebundenes Wasser enthält, ist nicht bekannt.

Die rothe Säure schlägt Metallauflösungen mit dersel-

ben Farbe und den übrigen Erscheinungen wie das rothe Kalisalz nieder. Die rothe Farbe dieser Verbindungen sowohl, als die gelbe Farbe ihrer Auflösungen, scheinen anzuzeigen, daſs sie Eisenoxyd enthalten, aber da sie im wasserfreien Zustande, indem sich kein Sauerstoff darin befindet, auch roth sind, so sieht man daraus, daſs die rothe Farbe dem Eisenoxyd nicht ausschlieſslich gehört, sondern auch den Verbindungen anderer Körper, z. B. denen von Cyan und von Chlor mit Eisen, gehören können, da diese Verbindungen, ihrer Zusammensetzung nach, dem Eisenoxyd proportional sind.

Man hat, wie schon angeführt, die farbenlose, eisenhaltige Blausäure als eine eigene Wasserstoffsäure betrachten wollen, worin ein von Eisen und Cyanogen zusammengesetzter Körper das Radikal sein sollte; aber das Dasein der rothen Säure, in welcher dasselbe Radikal mit nur $\frac{3}{4}$ so viel Wasserstoff als in der farbenlosen verbunden ist, scheint anzuzeigen, daſs sie vielleicht mit gröſserem Rechte als Doppelcyanure betrachtet werden können, so daſs in der einen Cyan-Wasserstoff mit dem dem blausauren Oxydulsalze entsprechenden Cyan-Eisen, und in der anderen mit dem dem blausauren Oxydsalze entsprechenden verbunden ist.

Durch seine Anwendbarkeit in den meisten Beschäftigungen der Menschen und in den Gewerben, ist das Eisen ein ganz unentbehrliches Metall. Seine Anwendung in metallischer Form ist allgemein bekannt. Im oxydirten Zustande sowohl als in Form von Salzen, wird es auſserdem zu mehreren ökonomischen, technischen Zwecken und in den Künsten zum Färben, Malen u. s. w. angewandt. In der Medizin ist es eins unserer kräftigsten stärkenden und adstringirenden Heilmittel, die mit dem gröſsten Vortheil sowohl äuſserlich als innerlich angewandt werden. Das Eisenoxydhydrat und die Eisenoxydsalze übertreffen dabei an Wirksamkeit das Oxydul und die Oxydulsalze, wie man später aus einer ziemlich allgemein übereinstimmenden Erfahrung gelernt hat. Durch ihre stärkende und reizende Kraft schaden Eisenmittel allen den-

denjenigen, welche an chronischen Krankheiten leiden, die ihren Grund in einer Inflammation eines gewissen Theils, mit oder ohne fortdauernde Eiterung, z. B. in den ersten Stadien der Schwindsucht, bei gewissen Arten von Hämorrhoiden u. s. w., haben; aber die Erfahrung hat gelehrt, daſs diese schädlichen Wirkungen des Eisenoxyds durch Zusatz einer mäſsigen Dosis Alkali aufgehoben werden, ohne daſs die stärkende Kraft deswegen bedeutend verringert wird.

16. Mangan. (*Manganium.*)

Dieses Metall kommt in beträchtlicher Menge in einer groſsen Anzahl Fossilien vor, und das zur Bereitung des Sauerstoffgases angewandte Mineral, der Braunstein, macht eines seiner reichsten Erze aus. Man findet es auch als Bestandtheil organischer Stoffe. Fourcroy und Vauquelin haben es in den Knochen gefunden, und man trifft es öfters in der Asche von Gewächsen an.

Das Mineral Braunstein ist schon früh bekannt gewesen, aber seine Zusammensetzung blieb bis zu Scheele's Zeiten unbekannt. Scheele beschrieb es, in den Acten der Königl. schwedischen Academie der Wissenschaften fürs Jahr 1774, als eine eigene Erde, die sich, nach der damaligen Art sich auszudrücken, in mehreren verschiedenen Verhältnissen mit dem Brennbaren verbinden konnte, und J. Gottl. Gahn bewies später, daſs diese Erde zu einem Metall reducirt werden konnte, welchem er den Namen Magnesium gab, weil man Braunstein in lateinischer Sprache *Magnesia nigra* zu nennen pflegte. Da man später eine Verwechselung mit dem Namen Magnesia befürchtete, nannte man es Manganesium; aber da die Entdeckung der metallischen Basis der Talkerde, Magnesium, seit dieser Zeit gemacht und bestätigt worden ist, so hat man den von deutschen Chemikern vorgeschlagenen Namen Manganium für den im Braunstein befindlichen metallischen Körper angenommen.

Mangan ist eins von den Metallen, die den Sauerstoff

am stärksten zurückhalten. Nach Gahn geschieht seine Reduction mit Kohlenpulver auf einem Gestübbeheerd mit Kohle bedeckt und in einem lutirten Tiegel eingeschlossen. Es fordert eine äuſserst strenge und anhaltende Hitze und gewöhnlich ein Blasen von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden. Es gehört zu den strengflüssigeren Metallen, so daſs es schwer hält, es in einem wohlgeflossenen, gröſseren Korne zu erhalten. Nach Johns Vorschrift erhält man es auf folgende Art: Kohlensaures Manganoxydul wird in einem verschlossenen Gefäſse geglüht, das davon erhaltene Oxydul mit Oel gemischt und in einem bedeckten Tiegel zu Kohle gebrannt, welches einige Mal wiederholt wird. Die kohlige Masse wird feingerieben und nachher mit ein Wenig Oel zu einem harten Teige gebildet. Dieser wird in einen mit Kohle ausgefutterten Tiegel gelegt und der übrigbleibende Raum mit Kohlenpulver gefüllt. Der Tiegel wird eine halbe Stunde erhitzt, um die Masse zu trocknen und das Oel zu zersetzen, worauf er lutirt und dann während $1\frac{1}{2}$ Stunden der heftigsten Hitze, die der Tiegel vertragen kann, ausgesetzt wird. Man bekommt dann eine zusammengeschmolzene Metallkugel, die jedoch mit Kohlenstoff und Silicium von der Asche der Kohlen sehr verunreinigt ist. John empfiehlt, es mit Borax in einem Kohlentiegel umzuschmelzen, wovon das Manganmetall nur wenig oxydirt wird. Es wird dadurch leichtflüssiger, bekommt einen gröſseren Glanz und wird so von Kohle befreit, daſs es, nach Auflösung in Säuren, kein schwarzes Pulver zurückläſst; aber es ist dabei nicht entschieden, ob das Metall statt dessen nicht eine kleine Menge von Boron enthalte. Mangan hat eine ins Graue fallende Silberfarbe, der des harten Guſseisens ähnlich, und es giebt in feuchter Luft, oder wenn es mit feuchten Fingern berührt wird, einen unangenehmen Geruch, dem ähnlich, der sich dann verbreitet, wenn Guſseisen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, und welcher sich lange an den Fingern hält. Es hat einen schwachen metallischen Glanz und einen feinkörnigen Bruch. Mit Borax geschmolzen, erhält es einen gröſseren Glanz und kry-

stallinisches Gefüge. Es ist weniger hart als Gufseisen und läfst sich feilen, ist spröde und läfst sich zu einem eisengrauen, metallischglänzenden Pulver zerreiben, und sein eigenthümliches Gewicht ist = 8,013. Vom Magnet wird es nicht angezogen, bekommt indessen diese Eigenschaft durch einen sehr geringen Eisengehalt.

Dieses Metall kommt dem metallischen Radikal der Alkalien in seinen Eigenschaften sehr nahe, sowohl in Ansehung seiner starken Verwandtschaft zum Sauerstoff, als der Beschaffenheit seiner Oxyde; es bildet also gerade den Uebergang von diesen zu den Metallen. Es oxydirt sich sowohl in der freien Luft als im Wasser, und ist also eben so schwer in metallischer Form zu verwahren, als Kalium und Natrium. An der Luft läuft es mit gelblicher oder violetter Farbe an und zerfällt binnen Kurzem zu einem schwarzen Pulver. In Wasser entwickelt es Wasserstoffgas. In Alkohol verändert es sich wenig, obgleich es auch darin nach einiger Zeit zerfällt. In Quecksilber läfst es sich verwahren, aber es scheint davon zum Theil aufgelöst zu werden. Da das Metall auf dem Quecksilber schwimmt, so mufs es in einem umgewandten Gefäfse aufbewahrt werden. Am besten ist es jedoch, das regulinische Metall entweder unter Petroleum zu verwahren, oder in eine gläserne Röhre zu legen, welche man, dem Regulus so nahe wie möglich, an beiden Enden zubläst. Black empfiehlt, das Metall mit einem farbenlosen Harzfirnifs zu überziehen.

Das Mangan scheint vier verschiedene Oxydationsstufen zu besitzen, wovon zwei Oxyde sind, eine Superoxyd und die vierte eine Säure ist. Man war veranlafst zu glauben, dafs dieses Metall Suboxyde bilden könnte, wovon das eine das braune Pulver sein würde, in welches das Metall verwandelt wird, wenn es sich an der Luft oxydirt, und das andere würde man, nach Johns Versuchen, erhalten, wenn das Metall unter reinem Wasser oxydirt wird. Das erste dieser Oxyde ist jedoch nichts anderes, als eine dem Eisenoxyd-Oxydul analoge Verbindung von Oxyd mit Oxydul, und diese ist mit glänzenden

Schuppen von Kohlenstoffmangan vermengt, welche, wenn sie mit Wasser übergossen werden, ein übelriechendes Wasserstoffgas langsam entwickeln. Setzt man hingegen Salzsäure zu, so erhält man sogleich eine braune Auflösung, die Salzsäure-Superoxydul oder Chlor ausstöſst, während die Schuppen sich mit Entwickelung von Wasserstoffgas und mit einem Rückstande von Kohle auflösen. Das zweite dieser vermeinten Suboxyde ist grün von Farbe und würde, nach Johns Angabe, auf 100 Th. Metall 15 Th. Sauerstoff aufnehmen, und wenn es in kohlensaurem Gas erhitzt wird, kohlensaures Oxydul geben, während ein Theil der Säure zu Kohlenoxydgas reducirt wird. Man hat Johns Versuche nicht wiederholt; aber es fehlt nicht an Gründen, dieses Oxyd für Manganoxydul zu halten, dessen Farbe durch eine gröſsere Vertheilung heller ist.

a) Manganoxydul ist dasjenige Oxyd, welches hauptsächlich die Basis der Mangansalze ausmacht. Man bereitet das Manganoxydul, nach Faraday, am leichtesten aus Braunstein oder dem natürlichen Superoxyd, wenn dieses, nach vorhergegangenem strengen Glühen zu feinem Pulver gerieben, mit gepulvertem Salmiak gemengt und damit sehr langsam, zuletzt bis zum gelinden Glühen erhitzt wird. Das Manganoxyd wird vom Wasserstoff des Ammoniaks zu Oxydul reducirt, welches einen anderen Theil des Ammoniaks verjagt und salzsaures Manganoxydul bildet. Ist das Manganoxyd hiebei etwas im Ueberschuſs zugesetzt, so verbindet sich die Salzsäure mit keiner andern Basis, und man zieht nach dem Abkühlen das salzsaure Mangan mit Wasser aus und schlägt es mit kohlensaurem Alkali nieder. Man bekommt es auch, wenn das Mangan-Superoxyd geglüht und hierauf mit concentrirter Schwefelsäure angerührt wird, wobei die Masse sich erhitzt und zu einem Salze gesteht, welches eine Weile geglüht wird. Das Salz wird in Wasser aufgelöst und, so lange sich Eisenoxyd niederschlägt, mit kaustischem Ammoniak versetzt. Wenn die Flüssigkeit farbenlos und der Niederschlag weiſs wird, so ist nur Mangan übrig, wel-

ches man mit kohlensaurem Alkali niederschlägt. Man bekommt das Oxydul aus dem kohlensauren Salze, wenn dieses bei gelinder Glühhitze in einem Gefäſse geglüht wird, durch welches man während der Operation Wasserstoffgas leitet, und dieses läſst man so lange hindurch streichen, bis der Apparat abgekühlt ist. Das so erhaltene Oxydul ist dunkelgraugrün. Es oxydirt sich allmählig in der Luft, und wenn es noch warm der Luft ausgesetzt wird, so entzündet es sich, verbrennt und läſst ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches ich weiter unten erwähnen werde. Wird das Oxydul mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so bekommt man einen weiſsen Niederschlag, welcher Oxydul-Hydrat ist, aber welcher durch Oxydirung auf Kosten der Luft augenblicklich ins Braune überzugehen anfängt, und welcher, wenn er auf das Filtrum genommen und gewaschen wird, sich endlich zum schwarzbraunen Pulver verwandelt, welches das Hydrat der nächsten Oxydationsstufe ist. Das Manganoxydul hat dieselbe Eigenschaft, wie Talkerde und Eisenoxydul, daſs es nur zum Theil von kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird, und daſs es aus einer kieselhaltigen Flüssigkeit Kieselerde mitnimmt; man bekommt also immer bei der Analyse manganhaltiger Fossilien viel Kieselerde mit dem Mangangehalt gemengt, welche erst nach der Auflösung in Salzsäure und nach dem Eintrocknen abgeschieden wird. Man hat die Zusammensetzung des Manganoxyduls nicht direct ausmitteln können, sondern man hat sie aus dessen neutralen Verbindungen mit den Säuren berechnet. Es besteht aus 78,06 Mangan und 21,94 Sauerstoff, oder 100 Th. Mangan nehmen darin 28,11 Th. Sauerstoff auf.

b) Manganoxyd erhält man, wenn das Hydrat des Oxyduls in der Luft oxydirt, oder wenn salpetersaures Manganoxydul durch gelindes Erhitzen zerlegt wird. Es ist schwarz von Farbe, oder, wenn es in einer Flüssigkeit niedergeschlagen und vertheilt ist, dunkelbraun. Zu den Säuren hat es eine schwache Verwandtschaft, aber es kann in einigen aufgelöst werden, ohne daſs es sich zersetzt,

z. B. in kalter Salzsäure und bei einer gelinden Digestion in Schwefelsäure, wobei es dunkel gefärbte Auflösungen giebt. In einer höheren Temperatur wird es durch Beihülfe der Säuren zu Oxydul reducirt. Es verbindet sich mit Wasser und giebt ein leberbraunes Pulver, welches in zusammengebackenen Stücken beinahe schwarz aussieht. Es wird durch die Oxydation des Oxydulhydrats in der Luft gebildet. Das Manganoxydhydrat kommt theils in feinen Strahlen krystallisirt, theils in Octaëdern, theils in glänzenden Stücken von der Härte des Feuersteins, theils als blumenkohlähnliche, zusammengewachsene lose Massen, und theils als eine Erde (Wad) im Mineralreich vor. Das krystallisirte Hydrat ähnelt dem Ansehen nach so dem Superoxyd, daſs die Mineralogen sie sehr lange mit einander verwechselten, bis Arfwedson bei der Untersuchung eines ungewöhnlich schönen, krystallisirten Braunsteins von den Braunsteingruben bei Undenäs in Westgothland fand, daſs es kein Mangan-Superoxyd, sondern mit Wasser verbundenes Manganoxyd enthielt. Da das Oxydhydrat nur in wenigen Fällen statt des Superoxyds angewandt werden kann, so ist es nützlich, sie leicht von einander unterscheiden zu können. Die sicherste Probe ist, sie zum Pulver zu reiben. Das Superoxyd bleibt schwarz, aber das reine Hydrat wird nach dem Reiben hell leberbraun. Die Natur bringt oft diese beide zusammengemengt hervor. Man erkennt an der dunkleren Farbe des Pulvers eine Einmischung von Superoxyd im Hydrat, und wenn das Superoxyd in einer gläsernen Röhre erhitzt wird, sieht man an der Menge des erhaltenen Wassers, ob es mit Hydrat gemischt ist. Das Oxydhydrat enthält 10 pC. Wasser, dessen Sauerstoff $\frac{1}{3}$ des im Oxyd befindlichen ausmacht. Das Manganoxyd wird vor dem Löthrohr in Boraxglas und in Phosphorsalz mit rother oder violetter Farbe, nach seinem gröſseren oder geringeren Gehalte, aufgelöst, und das Glas behält diese Farbe, so lange es in der äuſseren Flamme gehalten wird. In der inneren wird es dadurch farbenlos, daſs das Oxyd in Oxydul verwandelt wird; aber es kann seine Farbe

wiederbekommen, wenn es aufs Neue in der äufseren Flamme lange gehalten wird, wobei sich das Oxydul aufs Neue oxydirt. Das Manganoxyd besteht aus 70,34 Th. Metall und 29,66 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 42,16 Th. Sauerstoff auf.

Das Mangan stellt eine ähnliche Verbindung von Oxyd und Oxydul, wie das Eisen, dar, welche wir Manganoxyd-Oxydul nennen wollen, und die immer hervorgebracht wird, wenn irgend ein Oxyd des Mangans stark erhitzt wird. Es ist leberbraun von Farbe und kann, dem Ansehen nach, vom Hydrat des Oxyds nicht unterschieden werden, wenn dieses fein gepulvert ist. Man bekommt es am gewöhnlichsten aus letzterem, entweder durch Weifsglühen, wobei erst Wasser und dann ein Wenig Sauerstoffgas entweicht, oder auch durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul in offenen Gefäfsen. Wird es mit einer verdünnten Säure, besonders Salpetersäure, übergossen, so wird es zersetzt, das Oxydul löst sich in der Säure auf und es bleibt, wie ich unten zeigen werde, ein Hydrat des Superoxyds zurück. Die Chemiker sahen dieses lange für Manganoxyd und das Hydrat des Manganoxyds für das auf dem nassen Wege bereitete Mangan-Superoxyd an, bis Arfwedson zeigte, dafs es von Oxyd und Oxydul in einem solchen Verhältnifs zusammengesetzt sei, dafs das erstere 3 Mal so viel Sauerstoff als das letztere enthält. Sein Sauerstoffgehalt ist in 100 Th. 27,25, und besteht aus beinahe gerade 69 Th. Oxyd und 31 Th. Oxydul. Es ist wahrscheinlich, dafs dieses die Ursache der Amethystfarbe ist, welche das Mangan einigen seiner Salze, der Kieselerde im Amethyst und dem Glase im Amethystflufs giebt.

c) Mangan-Superoxyd (Braunstein) ist das schwarze Fossil, durch dessen Glühen in verschlossenen Gefäfsen wir auf die leichteste Art Sauerstoffgas erhalten. Das Superoxyd wird bei dieser Operation zum Oxyd, oder bei stärkerem Feuer in Manganoxyd-Oxydul verändert. So wie es in der Natur vorkommt, ist es stahlgrau, metallischglänzend und in Nadeln krystallisirt, die sich zu einer

dichten, schweren Masse zusammenfügen. Bisweilen kommt es rein vor, aber am gewöhnlichsten ist es mit anderen Mineralien, z. B. Flufsspath, Manganoxydhydrat, Eisenoxydhydrat, Kieselerde u. s. w., mechanisch gemischt. Es giebt dann im Glühen eine nicht unbedeutende Menge Wasser; aber je reiner das Superoxyd ist, um so weniger Wasser giebt es *). Das Mangan-Superoxyd stellt in elektrochemischer Hinsicht eine höchst merkwürdige Eigenschaft dar, die nämlich, die Elektricität zu leiten und in Berührung mit anderen Metallen in einem besonders hohen Grade negativ elektrisch zu werden; und da das reducirte Metall selbst eins von denen ist, die in Berührung mit anderen weniger brennbaren Metallen die stärkste positive Ladung annehmen, so giebt sein Superoxyd dem Golde und dem Silber in der Eigenschaft, die entgegen-

*) Bei der Bereitung von Sauerstoffgas bekommt man häufig, oder beinahe immer, eine Menge Stickstoffgas, welches sich noch vor dem Sauerstoffgas entwickelt und dem Wasser folgt. Verschiedene Chemiker behaupten, dafs dieses nur dann statt findet, wenn man das Glühen in steinernen Gefäfsen vornimmt; aber ich habe diese Operation immer in eisernen Gefäfsen verrichtet, und dennoch stets Stickstoffgas erhalten. Bisweilen bekam ich ein saures Wasser, dann und wann hatte auch das entweichende Stickstoffgas einen deutlichen Geruch von nitrösem Gas. Wie dieser Stickstoff sich im Fossil befindet, ist nicht ausgemittelt. Black giebt an, dafs Manganmetall, welches in eingeschlossener Luft oxydirt wird, eine geringere Menge Stickstoffgas giebt, als die Luft anfangs enthielt, und dafs dieses Metall also auch Stickstoff würde absorbiren können. Wenn diese Bemerkung einigen Grund hat, so gehört diese Absorbtion vermuthlich einer geringen Bildung von Salpetersäure zu; denn es widerspricht allem, was wir bisher von anderen Metallen kennen, dafs sie sich mit dem Stickstoff, als Stickstoff, sollten verbinden können. Man würde also annehmen können, um, wenn es mir hier erlaubt ist, durch eine Vermuthung den Mangel einer Untersuchung zu ersetzen, dafs in mehreren Braunsteinarten eine kleine Menge eines überbasischen, salpetersauren Salzes sich gebildet habe, welches bei dem Glühen zu Stickstoffgas zersetzt wird, denn es scheint nicht wahrscheinlich zu sein, dafs der Stickstoff ein Bestandtheil des reinen Superoxyds wäre.

gesetzte anzunehmen, nichts nach *). Da vermuthlich alle Superoxyde dieselben elektrischen Eigenschaften haben, so sehen wir ein, wie die ursprünglichen elektrischen Verhältnisse der Metalle vom Sauerstoff verändert werden. In metallischem Zustande sind sie gute Leiter. Als Suboxyde fahren sie fort es einigermaſsen zu sein, werden als Oxyde oder Salzbasen sehr schlechte Halbleiter, und bekommen als Superoxyde ihre leitende Eigenschaft wieder; aber sie erregen jetzt in der elektrischen Säule stets negative Elektricität.

Das Mangan-Superoxyd wird mit Entwickelung von Sauerstoffgas von den Säuren zersetzt, wobei es in der Kälte zu Oxyd, aber in der Wärme, unter Entbindung von noch mehr Sauerstoff, zum Oxydul reducirt wird, während die Säuren damit Oxydulsalze bilden. Werden vegetabilische oder animalische Stoffe, z. B. Zucker, Weinsteinsäure oder Kleesäure, zu einem Gemenge des Superoxyds mit einer Säure gesetzt, so werden diese vom Sauerstoff des Superoxyds zerstört, und dieses wird ohne Entwickelung von Sauerstoffgas zu Oxydul reducirt.

Berthier hat gezeigt, daſs wenn Manganoxyd-Oxydul mit concentrirter Salpetersäure digerirt wird, sich Manganoxydul auflöst, unter Zurücklassung eines schwarzen Pulvers, welches das Hydrat des Superoxyds ist. Es besteht aus 95,5 Th. Superoxyd und 4,5 Th. Wasser, dessen Sauerstoffgehalt $\frac{1}{8}$ von dem des Superoxyds beträgt. Berthier erhielt noch ein anderes Hydrat des Superoxyds, als kohlensaures Manganoxydul mit Wasser angerührt, einem Strom von Chlor ausgesetzt, und das dabei gebildete schwarze Pulver wohl gewaschen wurde. Dieses Hydrat besteht aus 88 Th. Superoxyd und 12 Th. Wasser, dessen Sauerstoffgehalt $\frac{1}{3}$ von dem des Superoxyds beträgt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daſs die Analyse hier ein in so fern fehlerhaftes Resultat gegeben hat, daſs der Sauer-

*) Scheiben von Braunstein passen jedoch nicht recht in der elektrischen Säule, weil sie porös sind und von der in den Pappscheiben befindlichen Flüssigkeit durchdrungen werden.

stoffgehalt des Wassers $\frac{1}{4}$ von dem des Superoxyds hätte betragen sollen.

Das Mangan-Superoxyd wird sehr häufig in chemischer Hinsicht angewandt, nämlich zur Bereitung von Sauerstoffgas und von Bleichwasser; bei der Glasbereitung, um dem Glase die Eisenfarbe zu nehmen; durch Mischung mit Wasser, um dieses auf Seereisen gegen das Verderben zu schützen, wobei ein Paar Pfund für jedes Faſs hinreichend sein sollen u. s. w. Seine Zusammensetzung ist nicht mit voller Sicherheit bestimmt. Klaproth erhielt aus einem sehr reinen Mangan-Superoxyd 11 pC. Sauerstoff und Wasser, welches letztere er auf $\frac{1}{2}$ pC. schätzte. Dieses trifft so ziemlich mit der Voraussetzung überein, daſs das Superoxyd 2 Mal so viel Sauerstoff als das Oxydul enthält. In diesem Fall nehmen 100 Th. Metall 58,33 Th. Sauerstoff auf, und es besteht aus 64,01 Th. Metall und 35,99 Th. Sauerstoff, wovon es beim Glühen 9 Th. abgiebt, wenn es zu Oxyd reducirt wird, und in der Reduction zu Manganoxyd-Oxydul giebt es 12 Th. ab.

d) Seit längerer Zeit ist eine Verbindung bekannt gewesen, die man erhält, wenn Manganoxyd bei gelinder Hitze mit Salpeter oder mit kaustischem Alkali in einem offenen Gefäſse geschmolzen wird, und man hat derselben den Namen *Chamaeleon minerale* deswegen gegeben, weil ihre Auflösung oft ohne sichtbare Ursachen die Farbe von Grün durch Violett zu Roth wechselt und endlich farbenlos wird. Mehrere Chemiker haben sich mit der Untersuchung über die Natur dieser Verbindung beschäftigt, die jedoch unbekannt geblieben ist, bis sie von Chewillot und Edwards im Jahr 1818 ausgemittelt wurde. Sie fanden, daſs die Oxyde des Mangans, in verschlossenen Gefäſsen mit kaustischem Kali erhitzt, kein Chamaeleon geben, aber daſs sie, wenn sie der Luft ausgesetzt sind, Sauerstoffgas aufnehmen und diese Verbindung bilden. Ist überschüssiges Alkali vorhanden, so erhält man eine geschmolzene, schöne, grasgrüne Masse, worin die Farbe so hoch ist, daſs die geringsten Mengen von Manganoxyd das Alkali färben; man bedient sich deswegen

dieser Eigenschaft des Manganoxyds, um vor dem Löthrohr seine Anwesenheit in Mineralstoffen auf die Art zu entdecken, daſs man auf einem kleinen Platinableche den Stoff, der geprüft werden soll, mit ein Wenig kohlensaurem Kali oder Natron mengt, und ihn bis zum Schmelzen des Alkali's erhitzt, in welchem Falle er nach dem Abkühlen grün wird, wenn Mangan sich darin befand. Wenn gleiche Theile Kalihydrat und Manganoxyd zusammengemischt werden, so ist die Masse nach dem Erhitzen dunkel von Farbe. Dieses Verhältniſs ist nach Chewillot und Edwards das beste; man hält es einige Zeit in ganz gelindem Glühen, damit das Mangan sich zu oxydiren Gelegenheit hat, löst es nach dem Abkühlen in sehr wenig Wasser auf, gieſst die klare rothe Auflösung ab, die nicht durch Papier filtrirt werden darf, und dampft sie sogleich ab, bis sie kleine Krystallnadeln zu zeigen anfängt, wenn sie an einen warmen Ort zum Krystallisiren gestellt wird, wobei man dunkelpurpurfarbige, 6 bis 8 Linien lange, nadelförmige Krystalle erhält. Dieses Salz verändert sich nicht an der Luft und kann in trockener Gestalt, so lange als man es wünscht, aufbewahrt werden. Es hat Anfangs einen süſsen, aber später zusammenziehenden Geschmack, wird mit einer ausgezeichnet schönen purpurrothen Farbe aufgelöst, die, nach ungleichem Zusatze von Wasser, bis ins Ponceaurothe übergehen kann. Es gleicht dem Carmin an Schönheit und Höhe der Farbe. Eine geringe Menge davon giebt selbst sehr vielem Wasser eine starke rothe Farbe. Wenn man zur Bereitung dieses Salzes mehr Alkali nimmt, so erhält man eine grüne Auflösung; dasselbe geschieht auch, wenn man eine etwas concentrirte Auflösung des rothen Salzes mit einer ziemlichen Menge einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat versetzt. Die Farbe geht durch Dunkelviolett, Indigblau und reines Blau ins Grüne über. Die grüne Verbindung reagirt immer alkalisch und ist also ein basisches Salz, da das rothe neutral ist. Setzt man das Kalihydrat mit Wasser verdünnt zu, so geschieht keine Veränderung der Farbe, ehe man sie zu schütteln anfängt; dann aber geht sie durch dieselben Nuancen ins

Grüne über. Bereitet man ein Chamaeleon aus 3 Th. Kalihydrat und 1 Th. Manganoxyd, so bekommt man eine grüne Auflösung, die, wenn sie bis zum Sieden erhitzt wird, eine rothe Farbe annimmt. Sie bleibt nach dem Abkühlen roth, aber wenn sie dann geschüttelt wird, so geht es ins Grüne über. Chewillot und Edwards erklären dieses auf die Art, daſs das Verdünnen mit Wasser, so wie das Erwärmen, das freie Kali als Hydrat in der Flüssigkeit, und also nur mit dem neutralen Salze gemischt, zu behalten streben; aber daſs, wenn das Kali concentrirt ist oder mit der Auflösung des neutralen Salzes geschüttelt wird, es einen kleinen Theil seines Wassers abgiebt, um sich mit dem neutralen Salze zur grünen basischen Verbindung zu verbinden. Aus derselben Ursache färbt sich auch die grüne Auflösung roth, wenn eine Säure, die den Ueberschuſs von Kali wegnimmt, zugesetzt wird. Werden Krystalle dieses rothen Salzes in einem Destillationsapparate erhitzt, so geben sie Sauerstoffgas ab, und man erhält eine schwarze Masse, aus welcher Wasser das grüne Salz auszieht und das Manganoxyd unaufgelöst zurückläſst. Bei einem solchen Versuche erhielten Chewillot und Edwards gegen 54 Th. Manganoxyd 10,6 Th. Sauerstoff. Das Manganoxyd enthält 16,065, welche Zahl sich zu 10,6 = 3 : 5 verhält. Ist diese Bestimmung richtig, so erhält das *Chamaeleon minerale* eine höhere Oxydationsstufe als das Superoxyd, welche aus 58,73 Mangan und 41,27 Sauerstoff besteht; oder welche auf 100 Th. Metall 70,267 Th. Sauerstoff aufnimmt, in welchem Fall der Sauerstoffgehalt sich in den Oxydationsstufen des Mangans wie 2, 3, 4 und 5 verhält. Chewillot und Edwards schlagen vor, diese Verbindung Mangansäure, und ihre Vereinigung mit Kali mangansaures Kali zu nennen. Sie haben diese nicht in isolirter Form erhalten, aber sie bemerken, daſs, wenn mangansaures Kali in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird, und diese Auflösung behutsam mit ein Wenig Wasser versetzt wird, so daſs sich das Gemenge erhitzt, über der Flüssigkeit ein violetter Dampf entsteht,

dem von Jod ähnlich, welcher sich an der innern Seite des Gefäſses in rothen Streifen, die jedoch bald zersetzt werden, condensirt. Dieser Dampf könnte vielleicht die Mangansäure sein.

Mit Natron kann man ein grünes und ein rothes mangansaures Salz hervorbringen; aber das neutrale rothe Salz hat nicht dieselbe Neigung zur Krystallisation wie das Kalisalz. Durch Glühen mit Strontianerde und Baryterde bekommt man nicht undeutliche Zeichen von grünen basischen mangansauren Salzen, aber sie lösen sich nicht in Wasser auf. Mischt man Baryt oder Strontianwasser zum neutralen Kalisalze, so nimmt es eine grüne Farbe an, aber man erhält keinen Niederschlag. — Mit Kalkerde und den übrigen Basen wird durch Glühen kein Chamaeleon gebildet. Die mangansauren Salze werden von brennbaren Körpern mit gröſster Leichtigkeit zersetzt; diese reduciren die Mangansäure zum Oxyd oder Oxydul, und gleichen in dieser Hinsicht den salpetersauren oder oxydirt salzsauren Salzen. Mangansaures Kali allein giebt schon bei + 230 bis 235°, unter einer Art von Zerknistern, Sauerstoffgas. In Wasserstoffgas erhitzt wird es leicht zersetzt, und schon bei + 160° ist die Zersetzung vollkommen und giebt ein Gemenge von Kalihydrat und Manganoxydul. Wird es im Gas schnell erhitzt, so geschieht die Zersetzung unter Lichterscheinung. Phosphor verpufft damit bei + 70° gewaltsam, auch durch bloſses Zusammenreiben in einem Mörser. Schwefel, mit gleichen Theilen mangansaurem Kali gemengt, explodirt bei + 177° mit Flamme. Durch Reiben mit Schwefel entstehen partielle und kleinere Verpuffungen. Kohle, Arsenik und Antimon verbrennen nur bei dem Erhitzen. Auf dem nassen Wege werden diese Salze von allen organischen Stoffen, von Papier, wodurch man es zu filtriren versucht, von Extractivstoff im Wasser, von Pflanzensäuren und vom Staube in der Luft, zersetzt; so daſs eine Auflösung, in einem offenen Gefäſse an der Luft gelassen, nach einiger Zeit seine Farbe verliert und ein gelbes Präcipitat niederschlägt, welches Manganoxydoxydul zu sein scheint. Diese Veränderung geschieht

nicht, wenn die Auflösung von organischen Stoffen frei ist und in reinen, mit gläsernen Pfropfen verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt wird. Die unedlen Metalle, sogar Quecksilber, zerlegen die Mangansäure, das Alkali wird frei und nimmt aus der Luft Kohlensäure auf. Wenn mangansaures Kali in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird, so bekommt man, ohne Entwickelung von Sauerstoffgas, und ohne daſs sich etwas niederschlägt, eine dunkelolivengrüne Auflösung. Durch Verdünnung mit kleinen Portionen nach einander zugesetzten Wassers geht sie ins Hellgelbe, dann zum Feuerrothen, Schönrothen, Scharlachrothen und endlich, durch Zusatz von viel Wasser, zum Purpurrothen, der natürlichen Farbe des Salzes, über. In concentrirter Salpetersäure wird es mit rother Farbe aufgelöst. Concentrirte Phosphorsäure löst es mit grüner Farbe, die durch Verdünnung roth wird, nur langsam auf. Diese Auflösungen in Säuren sind von keiner Dauer, sie fangen bald an Sauerstoff zu entwickeln, wenn sie concentrirt sind, und man bekommt endlich ein Salz von Kali und Manganoxyd. Eine Auflösung des Salzes in Salpetersäure, die mit 3 Mal ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, braucht einen Monat, ehe alle Entwickelung von Sauerstoffgas beendigt ist.

Schwefelmangan. Bergman versuchte vergebens, Mangan mit Schwefel zusammenzuschmelzen. Mangan scheint also mit Zink und Eisen die gemeinschaftliche Eigenschaft zu haben, erst bei einer so hohen Temperatur mit Schwefel verbunden werden zu können, daſs dieser vorher verflüchtigt wird. In der Natur kommt es bisweilen als ein schwarzes, dichtes, hellglänzendes Fossil, Manganglanz genannt, vor, welches, gerieben, ein grünes Pulver giebt. Künstlich wird Schwefelmangan auf dem trockenen Wege erhalten, wenn Manganoxyd, mit Schwefel gemengt, erhitzt wird. Es entwickelt sich schweflichte Säure und es bleibt ein grünes Pulver zurück, welches unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Säuren sich auflöst. Man hielt es lange für eine Verbindung von Manganoxydul und Schwefel. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelmangan, wenn essigsaures Manganoxydul mit

Schwefelwasserstoffgas, oder wenn ein Manganoxydulsalz mit Hydrothionalkali gefällt wird. Der Niederschlag ist schön feuerroth, ins Rothe spielend, nimmt an der Luft erst eine ziegelrothe und dann eine weiſse Farbe an. Aufs Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und in Destillationsgefäſsen erhitzt, giebt er Wasser und wird grün. Man hat es als hydrothionsaures Manganoxydul angesehen; aber nach dem, was wir nun über das Verhältniſs des Schwefelwasserstoffs und im Allgemeinen über die Wasserstoffsäuren zu Salzbasen wissen, ist es wahrscheinlicher, daſs es wasserhaltiges Schwefelmangan ist. Es ist übrigens ganz gleichgültig, ob man es als Schwefelmangan mit Wasser, oder als Hydrothionmangan betrachtet. Schwefelmangan enthält 36,12 pC. Schwefel und ist dem Oxydul proportional.

Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit einer Auflösung von Schwefelkohlenstoff in kaustischem Kali vermischt, so bekommt man einen graugrünen Niederschlag, welcher, wenn man das Gemenge umrührt, so daſs der Niederschlag auf die Oberfläche der Flüssigkeit kommt, eine schöne Purpurfarbe annimmt. Diese verschwindet allmählig und es bleibt endlich nur das gewöhnliche blaſs-ziegelrothe Schwefelmangan zurück.

Phosphormangan erhält man, nach den gewöhnlichen Methoden, sehr leicht. Es ist weiſs, metallischglänzend, in der Luft unveränderlich, spröde, körnig im Bruch und leichtflüssig.

Im Schmelzen verbindet sich Mangan immer mit Kohlenstoff, und John hat es von einem so groſsen Kohlengehalt erhalten, daſs es eine graphitähnliche, grobblätterige, krystallinische, schwarzgraue Masse gebildet hat, die, mit den gewöhnlichen äuſseren Charakteren des Graphits, nur Kohlenstoffmangan, ohne Spuren von Eisen, enthielt.

Mangan kann mit mehreren Metallen, z. B. Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Eisen und Silicium, zusammengeschmolzen werden. Von diesen verdient seine Verbindung mit dem Eisen die gröſste Aufmerksamkeit. Das Eisen verbindet sich leicht mit dem Mangan. Eine gröſsere Menge Mangan giebt dem Eisen eine weiſsere Farbe, macht es

hart und spröde; davon hängt die gröſsere Anwendbarkeit des manganhaltigen Eisens zu Stahl ab. Ein Wenig Eisen im Manganmetall macht es magnetisch und vermindert seine Oxydationsfähigkeit in der Luft. Mit Quecksilber, Zink, Antimon und Blei hat man es nicht verbinden können. Die Möglichkeit seiner Verbindung mit den andern Metallen ist noch nicht untersucht.

Mangansalze.

Das Manganoxydul ist besonders die Basis dieser Salze. Das Oxyd hat zu den Säuren eine so geringe Verwandtschaft, daſs es wenig davon aufgelöst wird, und die Auflösung giebt bei einer erhöheten Temperatur, unter Bildung von Oxydulsalz, seinen Sauerstoff so leicht ab, daſs die Oxydsalze nur wenig bekannt sind. Uebrigens scheint das Manganoxyd die Eigenschaft zu haben, so wie die Oxyde des Eisens, mit dem Oxydul Doppelsalze zu geben, welche an der stärkeren amethystrothen Farbe, die man oft an den Mangansalzen bemerkt, leicht entdeckt werden.

Der allgemeine Charakter der Oxydulsalze ist, daſs wenigstens ein groſser Theil sich zu einer farbenlosen Flüssigkeit, die jedoch zuweilen schwach-amethystroth ist, in Wasser auflöst. Sie haben einen bitteren und zusammenziehenden Geschmack, werden von kaustischen Alkalien mit weiſser Farbe niedergeschlagen, und der Niederschlag wird an der Luft gelblich, braunroth und endlich schwarz. Mit kohlensauren Alkalien geben sie einen weiſsen Niederschlag, welcher nach einiger Zeit in der Luft einen Stich ins Amethystrothe annimmt. Kaustisches Ammoniak schlägt aus neutralen Oxydulsalzen die Hälfte des Oxyduls nieder, und giebt mit der andern Hälfte ein Doppelsalz, worin das Ammoniak und das Oxydul gleiche Mengen Sauerstoff enthalten. War die Auflösung so sauer, daſs ein Doppelsalz mit dem zugesetzten Ammoniak gebildet werden konnte, so wird nichts niedergeschlagen, man mag einen noch so groſsen Ueberschuſs von Ammoniak zusetzen. Die mit überschüssigem Ammoniak versetzte Flüssigkeit wird in der Luft allmählig zerlegt und setzt Oxydhydrat ab. Auflö-

lösungen von Manganoxydulsalzen werden weder von Galläpfeltinctur, noch von chromsauren Alkalien niedergeschlagen. In den chromsauren Salzen wird jedoch nach einer Weile durch die Reduction der Chromsäure ein brauner Niederschlag gebildet. Weder die elektrische Säule, noch andere Metalle können Mangan metallisch daraus abscheiden. Von Hydrothionalkali werden sie mit einer ziegelrothen, und durch Blutlauge mit weifser Farbe niedergeschlagen.

Schwefelsaures Manganoxydul. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nur wenig auf das Manganmetall, aber in verdünnter Schwefelsäure wird es leicht aufgelöst. Die Auflösung hat Anfangs ein grünliches Ansehen, welches jedoch bald verschwindet, wonach die stark concentrirte Auflösung eine schwache Rosenfarbe annimmt. Man erhält dieses Salz auch, wenn das Oxydul in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird. Unter schnellem Einkochen wird das Salz als ein weifses Salzpulver niedergeschlagen, aber unter freiwilligem Abdampfen kann man es zum Anschiefsen in regelmäfsige Krystalle, die eine schwache Amethystfarbe haben, bringen. An der Luft werden sie nicht oxydirt, aber sie fatisciren etwas, verlieren in der Wärme leicht ihr Krystallwasser und können gelinde geglüht werden, ohne etwas von ihrer Säure zu verlieren. In einer stärkeren Hitze wird es zersetzt, aber langsam und unvollkommen. Das eigenth. Gewicht des Salzes ist 1,834. Es läfst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kalten Wassers auflösen, aber in Alkohol ist es unauflöslich. Es enthält, nach Mitscherlich, 32 pC. Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt 4 Mal so grofs als in der Basis ist. Saures schwefelsaures Manganoxydul wird erhalten, wenn man das Salz mit Säure übersättigt. Es krystallisirt nicht oder wenigstens sehr langsam. Von der Eigenschaft der Schwefelsäure, mit dem Manganoxydul ein saures Salz zu bilden, hängt die von John bemerkte Zersetzung ab, wenn man Chlor durch eine Auflösung des neutralen Salzes strömen läfst. Ein Theil des Oxyduls wird dadurch in Oxyd verändert und niedergeschlagen, wobei sich in der Auflö-

sung ein saures Salz bildet, welches außerdem neugebildetes salzsaures Manganoxydul enthält. Bei gelindem Abdampfen bekommt man zuerst salzsaures Manganoxydul in Krystallen, und es bleibt dann das saure schwefelsaure Salz, welches nicht krystallisirt, zurück. Schweflichtsaures Manganoxydul erhält man, wenn man durch ein Gemenge von kohlensaurem Oxydul und Wasser schweflichtsaures Gas leitet, bis die Kohlensäure verjagt ist. Das neugebildete Salz ist ein weißes, körniges, geschmackloses, in Wasser und Alkohol unauflösliches Pulver, welches in der Luft nicht verändert wird. In einem Ueberschuß von schweflichter Säure ist es auflöslich, wird im Glühen zersetzt und giebt braunes Oxyd. Behandelt man das Superoxyd mit schweflichter Säure, so erhält man ein Salz, welches, wenn das Superoxyd kein Oxyd enthält, von Barytwasser nicht niedergeschlagen wird, und welches unterschwefelsaures Manganoxydul ist. Das Mangan-Superoxyd oxydirt dabei doppelt so viel schweflichte Säure, als nöthig war, um mit dem davon gebildeten Oxydul ein neutrales Salz zu geben, und es entsteht ein neutrales unterschwefelsaures Manganoxydul. Da das native Superoxyd immer einen Antheil an Oxydhydrat enthält, und dieses Schwefelsäure bildet, so erhält man immer einen Theil schwefelsaures Manganoxydul mit dem unterschwefelsaurem Salze vermischt. In Wasser ist es auflöslich, und man hat sein Verhalten, wenn die Auflösung abgedampft wird, noch nicht untersucht. Das unterschweflichtsaure Manganoxydul erhält man, wenn eine Auflösung von unterschweflichtsaurer Kalkerde mit schwefelsaurem Manganoxydul niedergeschlagen wird. In Wasser ist es auflöslich, aber übrigens nicht untersucht. Salpetersaures Manganoxydul erhält man sowohl wenn das Oxydul, als wenn das Metall in Salpetersäure aufgelöst wird. Das Metall löst sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in verdünnter Salpetersäure auf. Das Superoxyd und das schwarze Oxyd, die sonst in Salpetersäure unauflöslich sind, werden durch Zusatz von Zucker, oder wenn die Säure concentrirt und rauchend war, und

dem Sonnenlicht ausgesetzt, aufgelöst. Das Salz ist farbenlos, krystallisirt äuſserst schwer in nadelförmigen Prismen, wird an der Luft feucht, in Alkohol aufgelöst und im Glühen zersetzt, wobei es schwarzes Oxyd zurückläſst. Salzsaures Manganoxydul giebt eine röthliche Auflösung, die in länglichen, dicken, vierseitigen, rosenrothen Tafeln krystallisirt, die aus der Luft sehr schnell Feuchtigkeit anziehen, aber bei einer Wärme von 25 Graden zu einem Mehl verwittern. Nach Proust schmilzt das wasserfreie Salz beim Rothglühen, ohne zersetzt zu werden, und bildet nachher eine schmutzig-rosenrothe, blätterige Salzmasse. Erhitzt man es in der Luft, so wird es zerlegt und läſst eine schwarze, glänzende, krystallinische Masse zurück, die jedoch Salzsäure enthält. Eine Auflösung dieses Salzes dem Sonnenlichte ausgesetzt, oxydirt sich, nach Bucholz's Angabe, wobei sich ein Theil Oxyd niederschlägt und ein Doppelsalz, dessen Basis aus Oxyd und Oxydul besteht, zurückbleibt. Salzsaures Manganoxydul wird in Alkohol aufgelöst; die Auflösung brennt mit einer rothen, funkelnden Flamme, und schieſst in dünne, durchsichtige Tafeln oder in kleine platte Nadeln leicht an. Das eigenthümliche Gewicht des Salzes ist, nach John, 1,56. Jodsaures Manganoxydul giebt eine farbenlose Auflösung. Es ist nicht näher untersucht. Kohlensaures Manganoxydul ist ein weiſses unauflösliches Pulver, welches, wie die kohlensauren, alkalischen Erden, sich in kohlensäurehaltigem Wasser auflöst und in dieser Form in unseren Mineralwassern nicht selten angetroffen wird. Durch Kochen wird es zersetzt, wenn das Oxydul dabei Gelegenheit findet sich zu oxydiren. Es kommt im Mineralreich, aber niemals rein, sondern mehr oder weniger mit kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Eisenoxydul, dessen Krystallform es hat, gemischt vor. Das natürliche Salz enthält kein Wasser. Seine Anwesenheit in den Spatheisensteinen ist die Ursache zu ihrer Neigung, ein stahlartiges Eisen zu geben. Fluſssaures Manganoxydul ist ein unauflösliches, weiſses Pulver, welches in überschüssiger

Säure aufgelöst wird; boraxsaures und phosphorsaures Manganoxydul ebenfalls. Selensaures Manganoxydul ist ein unauflösliches, weiſses Pulver, welches während des Trocknens ein Krystallmehl, dem des kohlensauren Kalks ähnlich, giebt. Es schmilzt leicht, ohne zersetzt zu werden, wenn es von der Luft nicht getroffen wird, da sonst das Oxydul sich mit mehr Sauerstoff verbindet und die Säure verfliegt. Dieses Salz hat die Eigenschaft, daſs das Glas, worin es geschmolzen wird, sich mit einer Menge Blasen anfüllt, von welchen einige nach auſsen, einige nach innen zerplatzen, und dieses bei einer Temperatur, wobei das übrige Glas noch nicht flüssig ist, und ohne daſs es vom Mangansalze gefärbt wird. Das Biseleniat läſst sich in Wasser leicht auflösen, und trocknet durch Abdampfen zu einer Salzmasse ein. Arseniksaures Manganoxydul ist weiſs und unauflöslich. In überschüssiger Säure wird es aufgelöst; aber wenn man die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Mangan in kleinen Mengen versetzt, bis es neutral geworden ist, so schlägt sich, nach Scheele, das arseniksaure Oxydulsalz als kleine, körnige Krystalle nieder, die im Glühen nicht verändert werden. Chromsaures Manganoxydul ist leichtauflöslich. Die Auflösung hat eine dunkele, kastanienbraune Farbe, und einen scharfen, nachher metallischen Geschmack. Es läſst sich nicht krystallisiren. Unter fortgesetztem Abdampfen wird es allmählig zersetzt, setzt Oxyd ab, und es bleibt ein saures Salz zurück. Wolframsaures Manganoxydul ist ein unauflösliches, weiſses Pulver. Antimonsaures Manganoxydul ist in Wasser schwerauflöslich. Wenn es durch doppelte Zersetzung bereitet wird, löst sich der zuerst gebildete Niederschlag auf. Es ist schneeweiſs und in der Luft unveränderlich. Im Glühen wird es grau, aber in höherer Hitze weiſs, ohne zu verglimmen. Es ist jedoch dabei in Säuren, die jetzt das Oxydul nicht daraus ziehen, unauflöslich geworden. Tellursaures Manganoxydul ist weiſs und unauflöslich. Von Kieselerde und Manganoxydul kennt man zwei Verbindungen.

Das Silicat ist schwarz und wird von den Mineralogen schwarzer Mangankiesel genannt; man hat es bei Klapperud in Dalekarlien gefunden. Es enthält Wasser, dessen Sauerstoffmenge sowohl derjenigen der Basis als der der Kieselerde entspricht. Von Säuren wird es leicht aufgelöst. Das Bisilicat kommt selten krystallisirt, sondern gewöhnlich derb vor. Es hat eine schöne Rosenfarbe, und das krystallisirte hat die Durchgänge des Pyroxèns. Es wird auf dem nassen Wege nicht zersetzt und hat von den Mineralogen den Namen rother Mangankiesel bekommen. Essigsaures Manganoxydul schieſst in Tafeln von amethystrother Farbe an, ist in der Luft unveränderlich, löst sich in $3\frac{1}{2}$ Th. kalten Wassers auf und ist auch in Alkohol auflöslich. Kleesaures und Weinsteinsaures Manganoxydul sind beide weiſse, in Wasser schwerauflösliche Pulver. Benzoësaures Manganoxydul krystallisirt in dünnen, farbenlosen Prismen, oder in Blättern, wird an der Luft nicht verändert, löst sich sowohl in Alkohol als in Wasser auf, wozu 20 Th. kaltes und bedeutend weniger kochendes Wasser nöthig sind. Es giebt bei dem Destilliren ein Oel, welches an Farbe, Consistenz und Geruch dem Zimmetöl sehr ähnelt. War die Benzoësäure unrein, so bekommt man zuerst ein Wenig Blausäure. Bernsteinsaures Manganoxydul bildet regelmäſsige Krystalle, die farbenlos sind, aber in Haufen einen Stich ins Rothe zeigen. Sie werden bei + 13° in 10 Th. Wasser aufgelöst, aber lösen sich nicht in Alkohol auf. Blausaures Manganoxydul oder Cyanmangan ist weiſs, unauflöslich, wird aber sowohl in Säuren als in überschüssig zugesetzter Blutlauge aufgelöst.

Die Oxydsalze sind wenig bekannt. Sie zeichnen sich durch ihre Farbe, die röthlichblau und bisweilen gelb ist, aus. Schwefelsaures Manganoxyd bekommt man, wenn schwarzes Manganoxyd zum feinsten Pulver gerieben, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und in der Kälte digerirt wird. Man bekommt eine violblaue Flüssigkeit, die bei der Verdünnung mit Wasser carmoisinroth, und dann, wenn mehr Wasser zukommt, blut-

roth wird. Bei gelindem Abdampfen wird sie nicht verändert, aber im Kochen verliert sich der gröſste Theil vom Sauerstoff des Oxyds, und die Auflösung wird farbenlos. Alkohol reducirt bei gelinder Wärme das Salz zum Oxydulsalze. Das Oxydsalz kann nicht neutralisirt werden, und man kann es nicht zum Krystallisiren bringen. Kaustische Alkalien schlagen es mit dunkelbrauner Farbe nieder. Digerirt man das Oxyd mit verdünnter Schwefelsäure, so bekommt man auch das Oxydsalz, aber die Säure löst dann eine geringere Quantität Oxyd auf. Kocht man das Superoxyd mit Schwefelsäure, so löst es sich unter starkem Entwickeln von Sauerstoffgas auf und man bekommt eine blaſsrothe Auflösung, die Oxyd und Oxydul enthält. Salpetersaures Manganoxyd scheint nicht zu existiren. Salzsaures Manganoxyd bekommt man, wenn Manganoxyd in Kälte von Salzsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist nach der verschiedenen Concentration schwarz oder braungelb, und riecht nach Chlor. Bei einer unbedeutend erhöheten Temperatur wird es zersetzt, Chlor entweicht, und es bleibt endlich nur salzsaures Oxydul zurück. John leitete Chlor durch eine Auflösung von 300 Gran salzsaurem Manganoxydul in 12 Unzen zu + 5° abgekühlten Wassers. Die Flüssigkeit erstarrte allmählig zu einer gelben, krystallinischen Masse, die einige Grade über + 5° schmolz und gröſstentheils flüssig wurde. Die rückständigen Krystalle, der Luft ausgesetzt, zerflossen schnell. Diese Auflösung verhält sich zu den Fällungsmitteln gerade wie das blaurothe, schwefelsaure Salz. Bei dem Abdampfen wird es zerlegt, liefert Chlor und salzsaures Manganoxydul. Wird feingeriebenes Manganoxyd mit Weinsteinsäure oder Citronensäure behandelt, so bekommt man eine dunkelbraune, etwas gelbliche Auflösung, die jedoch bald zersetzt wird. Durch warme Digestion wird der gröſsere Theil der Säure in Kohlensäure und in Essig verwandelt, und es bildet sich ein Oxydulsalz. Aus Auflösungen, die Oxyd enthalten, schlägt kleesaures Kali ein rosenfarbiges, kohlen-

saure Alkalien ein rothbraunes, und Cyan-Eisen-Kalium ein gelbbraunes Pulver nieder.

Doppelsalze.

Das Manganoxyd giebt mit verschiedenen andern Basen Doppelsalze. Wir kennen von diesen nur wenige. Man hat zwischen Oxyd und Oxydul keinen Unterschied gemacht; ich setze sie also hier zusammen. Beinahe alle Manganoxydulsalze verbinden sich mit dem Ammoniaksalze von derselben Säure zu Doppelsalzen. Schwefelsaures Manganoxyd giebt, nach Mitscherlichs Versuchen, sowohl mit schwefelsaurem Kali als mit schwefelsaurem Ammoniak, Doppelsalze, die in dunkel-rosenrothen Octaëdern, wie Alaun, mit welchem sie der Zusammensetzung nach völlig analog sind, krystallisiren. Man kann diese Doppelsalze nicht erhalten, wenn die Auflösung nicht einen groſsen Ueberschuſs an Säure hat, und sie werden zerlegt, wenn man sie in Wasser auflöst, wobei sich Manganoxyd abscheidet. Schwefelsaures Manganoxydul giebt mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak eigene Doppelsalze, die in Krystallform, Wassergehalt und Zusammensetzung mit den beim Eisen, dem Zink, dem Nickel u. m. a. erwähnten, übereinstimmen. Boraxsäure, Talkerde und Manganoxydul. Boraxsaures Manganoxydul ist für sich ein schwerauflösliches Salz, aber in Verbindung mit boraxsaurer Talkerde giebt es ein leichtauflösliches Salz; man kann also mit Boraxsäure das Manganoxydul von der Talkerde nicht abscheiden. Es kommt ein basisches Doppelsalz von phosphorsaurem Eisenoxydul mit phosphorsaurem Manganoxydul, von den Mineralogen Phosphormangan genannt, im Mineralreich vor. Die Säure ist darin mit doppelt so viel Basis als im neutralen Salze verbunden, und beide Oxydule enthalten eine gleiche Quantität Sauerstoff. Es ist ein dunkelbraunes, nicht krystallinisches, im Bruch harzähnliches Fossil. Wolframsaures Eisenoxydul und wolframsaures Manganoxydul bilden ein na-

türliches Doppelsalz, welches die Mineralogen Wolfram nennen. Es kommt in schwarzen, metallischglänzenden Krystallen vor. Das Eisenoxydul enthält 3 Mal so viel Sauerstoff als das Manganoxydul. Tantalsaures Manganoxydul mit tantalsaurem Eisenoxydul, Tantalit genannt, bildet ein sehr seltenes Fossil. Das Bisilicat von Eisenoxydul und das Bisilicat von Manganoxydul, worin die Basen eine gleiche Quantität Sauerstoff enthalten, ist ein seltenes Fossil, welches man, weil es im Erhitzen nach Salzsäure riecht, Pyrosmalit nennt. Es enthält zugleich 14 pC. basisches salzsaures Eisenoxyd. Das Cyanmangan giebt mit dem Kalium und vermuthlich auch mit anderen Metallen Doppelcyanuren, die aber sich leicht zersetzen. Das Cyan-Mangan-Kalium bekommt man, nach L. Gmelin, wenn ein Manganoxydulsalz mit Cyan-Kalium gefällt, und das so entstandene Cyan-Mangan in Cyan-Kalium aufgelöst wird. Die Auflösung ist röthlich und giebt nach dem Abdampfen rothbraune nadelförmige Krystalle. Dieses Salz ist aber wenig beständig; es wird sowohl trocken als aufgelöst zersetzt, wird schwarz und setzt Manganoxydhydrat ab.

Im oxydirten Zustande wird das Mangan zu verschiedenen schon erwähnten chemischen Bedürfnissen, zur Amethystfarbe der Glasflüsse und zum Malen auf Fayance und Porzellan angewandt. Man bedient sich desselben bei den Glashütten, um durch einen angemessenen Zusatz bei der Glasbereitung die gelbgrüne Farbe, welche das Glas von eisenhaltigen Materialien annimmt, wegzunehmen. Diese Wirkung des Manganoxyds war schon in älteren Zeiten bekannt. Plinius d. Ä. sagt, daſs man mit *Lapis magnes* vom Glase Eisen und Farbentrübungen wegnehme, und von dieser Namenverwechselung mit dem Magnetstein hat das Mangan vermuthlich seinen Namen erhalten.

17. Cer. *(Cerium.)*

Dieses Metall kommt in einem Fossil von der Grube Bastnäs in Westmanland in Schweden vor. Das Fossil ist sehr

schwer und bekam deswegen von älteren Mineralogen den Namen Bastnäs Schwerstein. Es ist später, nach dem darin enthaltenen Metall, Cerit genannt worden. Das Metall wurde im Jahr 1803 von Hisinger und von mir, und zu derselben Zeit von Klaproth entdeckt, welcher den unbekannten Mineralkörper als eine Erde beschrieb, die er Ochroiterde nannte. Hisinger und ich gaben ihm den Namen Cerium; da wir diesen Namen von Ceres herleiteten, haben mehrere deutsche Verfasser später geglaubt, daſs er nach der Declination von Ceres zu Cererium müſste gebildet werden; aber da die Derivation von keiner Bedeutung und der darnach geänderte Name unangenehmer ist und für die Aussprache schwerer fällt, habe ich geglaubt das Wort Cerium behalten zu müssen. Dieses Metall ist seitdem von Ekeberg, Thomson und Wollaston in Mineralien von Grönland gefunden worden. Ich habe gefunden, daſs es ein beständiger Bestandtheil des Gadolinits ist, und daſs es in der Gegend von Fahlun in Verbindung mit Fluſssäure vorkommt und einen Bestandtheil mehrerer dort gefundener Mineralien ausmacht.

Das Cermetall ist strengflüssig und schwer zu reduciren. Es giebt seinen Sauerstoff nicht leicht ab. Vauquelin reducirte weinsteinsaures Ceroxydul in einer Retorte von Porzellan mit Kienruſs und Oel. Er bekam das Metall in kleinen Kugeln, von welchen sich ein Theil sublimirt hatte. Es war grau, spröde, härter als Guſseisen, und in anderen Säuren als Königswasser unauflöslich. Nach Vauquelins Versuchen zu schlieſsen, läſst sich das Metall bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigen. Wird das Ceroxyd mit Kalium zusammen erhitzt, so reducirt es sich sehr leicht, und man bekommt ein metallisches, graues Pulver. Es läſst sich aus seinen Auflösungen in Säuren weder von der elektrischen Säule, noch von Kalium reduciren. Aber durch Childrens groſse Batterie von 22 Paaren 2 Ellen langen Platten wurde es reducirt, verflog und verbrannte dabei mit lebhaftem Feuer.

Das Cermetall hat zwei bekannte Oxydationsstufen:

Oxydul und Oxyd. *a)* Das Oxydul bekommt man, wenn Cerit (welcher, nach Hisingers Versuchen, aus 68,6 Th. Ceroxydul, 18 Th. Kieselerde, 1 $\frac{1}{4}$ Th. Kalkerde, 2 Th. Eisenoxyd und 9 $\frac{1}{2}$ Th. Wasser besteht) mit einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure übergossen und gekocht wird. Die erhaltene Auflösung wird zur Trocknifs abgedampft und gelinde erhitzt, worauf es aufs Neue in Wasser aufgelöst und mit benzoësaurem Ammoniak niedergeschlagen wird. Das Abgeschiedene ist benzoësaures Eisenoxyd. Die rückständige Auflösung wird mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen und der Niederschlag, welcher ein Gemenge von Oxydul und Oxyd ist, wird in Salzsäure aufgelöst, abgedampft und in einer Retorte geglüht, so lange er nach Salzsäure-Superoxydul oder Chlor riecht. Das rückständige Salz wird in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen. Man bekommt dabei kohlensaures Ceroxydul, welches gewaschen, getrocknet, in einer beschlagenen gläsernen Retorte streng geglüht wird und ein weifses, etwas ins Gelbe fallendes Oxydul liefert. Wird die Auflösung von salzsaurem Ceroxydul mit kaustischem Alkali gefällt, so verbindet sich der Niederschlag mit noch mehr Sauerstoff und wird gelb. Noch schneller geschieht diese Farbenveränderung, wenn das noch nasse Oxydul mit einer Auflösung eines oxydirt salzichtsauren, d. h. chlorichtsauren Salzes geschüttelt wird. 100 Th. Ceroxydul bestehen, nach Hisingers Analyse des salzsauren Oxyduls, aus 14,82 Th. Sauerstoff und 85,08 Th. Cerium, oder 100 Th. Metall nehmen 17,41 Th. Sauerstoff auf. *b)* Das Oxyd erhält man, wenn salpetersaures Ceroxydul im Glühen zersetzt wird. Man erhält es auch, wenn das Oxydul in freier Luft lange geglüht wird. Das aus der Auflösung niedergeschlagene und wahrscheinlich wasserhaltige Ceroxyd ist dunkel-gelbbraun und besteht aus zusammenhängenden Körnern wie getrocknete Thonerde; das Geglühete im Gegentheil ist ziegelroth und pulverförmig. Das geglühete Oxyd wird in Säuren langsamer aufgelöst, als das nicht geglühete. Mit Salzsäure entwickelt es beim Erwärmen Salz-

säure-Superoxydul (Chlor). In der äuſseren Flamme mit Borax oder Phosphorsalz geschmolzen, wird das Oxyd zum klaren Glase aufgelöst, welches, noch heiſs, gelblichgrün ist, aber, wenn es kalt wird, die Farbe verliert. In der inneren Flamme wird das Glas farbenlos. Werden klare Glaskugeln von Ceroxyd mit Borax und mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen, so werden sie nachher undurchsichtig. Nimmt man mehr Oxyd als der Fluſs aufnehmen kann, so mischt es sich mit dem Glase zur gelblichen Emaille. Das Oxyd wird weder auf dem nassen noch auf dem trockenen Wege von kaustischen Alkalien aufgelöst, aber kohlensaure Alkalien lösen es etwas mit gelber Farbe auf. Das Ceroxyd besteht aus 79,9 Th. Metall und 20,7 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 26,115 Th. Sauerstoff, d. h. $1\frac{1}{2}$ Mal so viel als im Oxydul auf.

Die Verbindungen des Cermetalls mit Schwefel und Phosphor sind unbekannt. Das Ceroxyd mit Schwefel zusammengeschmolzen, wird nur theilweise zu Schwefelmetall reducirt. Es entwickelt sich nur eine sehr geringe Menge schweflichter Säure, und man bekommt ein Gemenge von oxydirtem und Schwefelcerium mit schwefelsaurem Ceroxydul, welches ein Pulver von grüner Farbe bildet. Die Cersalze werden unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffalkalien niedergeschlagen und der Niederschlag besteht in Ceroxydul. Phosphor, den man in eine neutrale und concentrirte Auflösung von salzsaurem Ceroxydul eingelegt hat, umkleidet sich mit einem Häutchen, welches durch Schmelzen in warmen Wasser leicht abgeschieden werden kann. In der Luft wird es zersetzt, giebt phosphorichte Säure und läſst phosphorsaures Ceroxydul zurück. Ceroxyd, in einer Porzellanretorte mit Oel destillirt, giebt, nach Laugier, ein schwarzes Pulver, welches Kohlenstoffcerium ist. Wird es noch warm herausgenommen, so entzündet es sich und verglimmt zu Ceroxyd. Die Verbindungen des Cermetalls mit anderen Metallen sind wenig bekannt. Gahn reducirte das Oxyd mit Kohle und mit Eisenoxydul, und bei einem anderen

Versuche mit Bleioxyd gemischt. Das erstere Gemenge gab eine graue, poröse Masse, die sich vor der Feile metallisch zeigte, vom Magnet gezogen wurde und welche sehr spröde war. Das Gemenge von Bleioxyd, Ceroxyd und Kohle gab eine schwarze, wenig zusammenhängende Masse, die, mit einem polirten Blutstein auf Papier gerieben, metallischen Glanz annahm. Nur in einem zusammengefalteten Papier aufbewahrt, hat es sich, nach Verlauf von 17 Jahren, unverändert erhalten.

Cersalze.

Oxydulsalze. Die allgemeinen Charaktere dieser Salze ist Farbenlosigkeit, oder bei einigen ein Stich ins Amethystrothe, den Mangansalzen gleich, und ein zuckersüſser Geschmack, der nachher zusammenziehend ist. Sie haben mit den Salzen der Yttererde eine so ausgezeichnete Aehnlichkeit, daſs sie, auſser ihrer Eigenschaft mit schwefelsaurem Kali ein schwerauflösliches Salz zu geben, nicht davon unterschieden werden würden. Von Blutlauge werden sie mit weiſser Farbe niedergeschlagen, und verändern sich nicht von Schwefelwasserstoff; aber von hydrothionsauren Salzen werden sie unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Im Allgemeinen ist es sehr schwer, die Oxydulsalze von Oxyd vollkommen frei zu erhalten.

Schwefelsaures Ceroxydul mit Ueberschuſs von Säure schieſst bei dem Abdampfen in schwach-amethystrothe Krystalle an. Im Glühen wird es zum Theil zersetzt und in basisches schwefelsaures Ceroxyd verwandelt. Die Schwefelsäure hängt sehr stark den Ceroxyden an, aber sie kann jedoch vom Oxydul leichter als vom Oxyd abgeschieden werden, welches am besten geschieht, wenn das neutrale Salz mit überschüssigem kohlensauren Natron zersetzt wird. Wird eine Auflösung vom Oxydulsalze mit salpetersaurem Kali oder irgend einem anderen Kalisalze vermischt, so entsteht ein weiſser Niederschlag, welcher ein Doppelsalz von Schwefelsäure, Kali und Ceroxydul ist. Weder Natron- noch Ammoniaksalze bewirken einen

solchen Niederschlag. Durch dieses schwerauflösliche Salz kann man das Ceroxydul von anderen ihm ähnlichen Mineralkörpern unterscheiden. Salpetersaures Ceroxydul ist farbenlos. Es schieſst nach dem Abdampfen zur Honig-Consistenz in weiſse, tafelförmige Krystalle an und wird in Alkohol aufgelöst. In Feuer wird es zerstört und hinterläſst Oxyd. Salzsaures Ceroxydul ist farbenlos. Eine Auflösung desselben nimmt in der Luft leicht eine gelbe Farbe an und enthält dann Oxyd. Es wird wieder farbenlos, wenn man ein Stück Zink hineinlegt, welches das Oxyd reducirt und einen Theil Oxydul niederschlägt. Das Salz krystallisirt schwer und erst bei der Honigs-Consistenz der Auflösung. In der Luft wird es schnell feucht. Es wird in Alkohol aufgelöst und die Auflösung brennt mit einer grünen, funkelnden Flamme. Nach dem Wegbrennen des Alkohols bleibt ein oxydfreies Salz zurück. In einer Retorte erhitzt, giebt dieses Salz erst Krystallwasser, dann einen Theil Salzsäure mit Chlor gemischt, wenn es Oxyd enthielt, und es bleibt endlich ein weiſses, basisches Salz zurück, welches, angefeuchtet, binnen Kurzem in der Luft gelb wird. Phosphorsaures Ceroxydul ist ein unauflöslicher, weiſser Niederschlag, und wird von Salzsäure und Salpetersäure, aber nicht von überschüssiger Phosphorsäure aufgelöst. Kohlensaures Ceroxydul ist unauflöslich, weiſs, pulverförmig und leicht. Es entsteht bei seinem Niederschlagen mit kohlensauren Alkalien Anfangs keine Gasentwickelung, aber nach einer Weile fängt der Niederschlag an mit einem langsamen Aufbrausen kohlensaures Gas auszustoſsen. Selensaures Ceroxydul ist ein weiſses, unauflösliches Pulver. Das Biseleniat ist auflöslich. Arseniksaures Ceroxydul ist unauflöslich. In einem Ueberschuſs von Arseniksäure wird es aufgelöst und das saure Salz trocknet zur durchsichtigen, gallertähnlichen Masse ein. Molybdänsaures Ceroxydul ist weiſs und in Wasser unauflöslich, aber wird von Säuren aufgelöst. Chromsaures Ceroxydul ist ein gelbliches unauflösliches Pulver. Das Bichromat läſst sich leicht auflösen und schieſst in

kleine, rothe, durchsichtige Krystalle langsam an. Mit der Kieselerde verbunden, kommt das Ceroxydul im Mineralreich vor. Der sogenannte Cerit ist das Silicat von Ceroxydul. Kleesaures Ceroxydul ist weiſs und auch in einem Ueberschuſs von Kleesäure unauflöslich. Wird Kleesäure mit einer Auflösung von salzsaurem Ceroxydul gemischt, so entsteht ein Niederschlag, welcher aufgelöst wird, wenn man kaustisches Ammoniak zusetzt. Dampft man die Auflösung ab, so wird ein Theil neutrales Salz niedergeschlagen, aber der gröſsere Theil schieſst in gelbe regelmäſsige Krystalle an, deren Zusammensetzung nicht näher untersucht worden ist. Weinsteinsäure bildet in salzsaurem Ceroxydul keinen Niederschlag, aber seine Neutralsalze schlagen das neutrale weinsteinsaure Oxydul mit weiſser Farbe nieder. In Wasser ist es zum Theil auflöslich, aber durch Zusatz überschüssiger Weinsteinsäure wird es nicht auflöslicher. Das weinsteinsaure Salz ist in kaustischen Alkalien, vorzüglich im Ammoniak, auflöslich, und die Auflösung giebt nach dem Abdampfen eine gummiähnliche Masse. Citronensäure schlägt die Salze des Ceroxyduls nicht nieder, aber citronensaure Salze scheiden ein unauflösliches, pulverförmiges, citronensaures Ceroxydul daraus ab, welches von überschüssiger Citronensäure aufgelöst wird, und welches nach dem Abdampfen eine gummiähnliche Masse giebt, woraus Alkohol die überschüssige Säure auflöst und das neutrale Salz zurückläſst. Essigsaures Ceroxydul schieſst in kleine, von feinen Nadeln zusammengesetzte Gruppen an. Es wird in der Luft nicht verändert, ist in einer sehr geringen Quantität in Alkohol auflöslich, schmilzt im Feuer und wird zerstört. Benzoësaures Ceroxydul ist in Wasser auflöslich. Die Auflösung schieſst bei dem Abdampfen in kleine Krystallkörner an. War die Benzoësäure mit Extractivstoff verunreinigt, so bekommt man zugleich eine unauflösliche, braune Verbindung dieses Stoffes mit dem benzoësauren Salze. Galläpfelsäure schlägt aus einer neutralen Auflösung von salzsaurem Ceroxydul nichts nieder, aber wenn man die Mischung mit ein Wenig Alkali

versetzt, so wird eine chocoladebraune Masse niedergeschlagen, die allmählig dunkeler wird und die von einem Ueberschufs an Alkali mit dunkelbrauner, gegen das Tageslicht ins Grüne spielender Farbe aufgelöst wird. Bernsteinsaures Ceroxydul ist in Wasser schwerauflöslich. Das sich zuerst niederschlagende wird durch Umschütteln wiederaufgelöst; aber nachher bekommt man einen beständigen, weifsen Niederschlag. Während des Abdampfens der klaren Auflösung setzt sich das Aufgelöste in Pulverform ab. Freie Bernsteinsäure befördert nicht die Auflöslichkeit dieses Salzes, aber andere stärkere Säuren lösen es leicht auf. Bernsteinsaures Ammoniak zersetzt nicht essigsaures Ceroxydul. Blausaure Salze schlagen aus den Oxydulsalzen eine weifse, käseähnliche Masse nieder, die sich in einem Ueberschufs von Säure leicht auflöst.

Oxydsalze. Man bekommt diese, wenn das geglühete Oxyd in Säuren aufgelöst wird. Sie zeichnen sich durch eine gelbe oder bisweilen orange Farbe, säuerlichsüfsen und stark zusammenziehenden Geschmack aus, stofsen im Kochen mit Salzsäure Salzsäure-Superoxydul oder Chlor aus, wobei sie zu Oxydulsalzen reducirt werden. Von Hydrothionalkali werden sie mit weifser Farbe niedergeschlagen. Schwefelsaures Ceroxyd kann neutral oder basisch sein. Das neutrale Salz bekommt man, wenn das Oxyd in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die Auflösung langsam zur Krystallisation abgedampft wird. Die Auflösung sowohl als die Krystalle sind citronengelb. In der Luft gelassen, fatisciren sie langsam und verlieren allmählig ihre Farbe. Wenn schwefelsaures Ceroxydul in freier Luft geglüht wird, giebt es ein dunkeles, ziegelrothes Pulver, welches ein basisches Oxydsalz ist und durch ferneres Glühen nicht zersetzt wird. Digerirt man dieses braune Salz mit kaustischem Ammoniak, so verliert es noch einen Theil Säure und giebt ein hellfleischrothes Pulver, welches noch Schwefelsäure enthält, die von mehr Alkali nicht weggenommen werden kann. Es scheint also, wie die Oxyde einiger anderen Metalle, basische Salze

von zwei verschiedenen Graden geben zu können. Das basische Salz wird in Salzsäure mit goldgelber Farbe aufgelöst, aber es wird von Alkali unverändert niedergeschlagen. Salpetersaures Ceroxyd giebt nach dem Abdampfen eine rothgelbe, honigähnliche Masse, die deutliche Zeichen von Krystallisation zeigt, und die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Salzsaures Ceroxyd bekommt man, wenn das Oxyd in der Kälte von Salzsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist rothgelb und giebt, wenn ein Ueberschuſs an Salzsäure da ist, bei der geringsten Erwärmung Salzsäure-Superoxydul oder Chlor, worauf eine goldgelbe Auflösung zurückbleibt, die ein Doppelsalz von Salzsäure mit Oxyd und Oxydul zu sein scheint. Fluſssaures Ceroxyd ist unauflöslich. Es kommt in der Gegend von Fahlun und bei Bastnäs vor. Am ersten Orte bildet es *a)* ein neutrales, in ziegelrothen, undurchsichtigen, 6 seitigen Prismen mit gerader Endfläche krystallisirtes Salz, *b)* ein basisches Salz in dunkelgelben Massen, *c)* ein Doppelsalz mit Yttererde, entweder allein, oder mit fluſsspathsaurem Kalk vermischt (Yttrocerit). In allen diesen ist zugleich ein Antheil von fluſssaures Oxydul enthalten. Bei Bastnäs bildet es ein dunkelgelbes, basisches Salz mit Krystallwasser. Alle diese Verbindungen sind sehr selten. Kohlensaures Ceroxyd ist schwerer und hat eine weniger reine weiſse Farbe, als das Oxydulsalz. Nach Hisingers Versuchen, enthält es kein Krystallwasser. Selensaures Ceroxyd ist ein gelbes Pulver, dessen Säure bei dem Glühen entweicht. Das Biseleniat trocknet zum gelben Firniſs ein, der, wenn man ihn erhitzt, Wasser verliert und undurchsichtig, weiſs und krystallinisch wird. Was die übrigen Oxydsalze betrifft, so sind sie wenig bekannt und im Allgemeinen nicht mit gehöriger Auflöslichkeit von den Oxydulsalzen, welchen sie vermuthlich an Auflöslichkeit sehr ähnlich sind, unterschieden. Einige davon zeichnen sich durch eine citronengelbe Farbe aus.

Dop-

Doppelsalze.

Von diesen sind besonders zwei merkwürdig, die man vom schwefelsauren Kali mit schwefelsaurem sowohl Ceroxyd als Ceroxydul erhält. Man bedient sich dieser Salze zum Niederschlagen des Ceroxyds aus gemischten Auflösungen, besonders wenn es in Verbindung von Yttererde vorkommt, von welcher es auf keine andere Art abgeschieden werden kann. Zu einer Auflösung, welche Cerium enthält, sie mag übrigens einen Ueberschuſs von Säure besitzen oder nicht, setzt man schwefelsaures Kali in Stücken, die darin liegen bleiben, bis die Flüssigkeit mit schwefelsaurem Kali völlig gesättigt ist. Es gelingt am sichersten, aus leicht einzusehenden Gründen, wenn man ein gröſseres Stück hat, welches über die Oberfläche der Flüssigkeit hervorragt. Je nachdem die Flüssigkeit sich zu sättigen anfängt, sieht man einen Niederschlag sich bilden, der vom Oxydul weiſs, und vom Oxyd blaſsgelb ist, und den ganzen Cergehalt in Form eines Doppelsalzes mit Schwefelsäure und Kali allmählig niederschlägt. Dieses Salz ist in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali unauflöslich und kann damit von der anhängenden Flüssigkeit durch Waschen getrennt werden. Es wird darauf in reinem kochenden Wasser aufgelöst, worin es jedoch etwas schwerauflöslich ist, und die Auflösung wird zur Krystallisation abgedampft. Das Doppelsalz des Oxyds ist dunkel-citronengelb von Farbe, dasjenige des Oxyduls im Gegentheil ist farbenlos oder hat einen Stich ins Amethystrothe. Die Krystalle sind gewöhnlich sehr klein und ihre Form ist nicht bestimmt. Wenn Cerium mit kaustischem oder kohlensaurem Alkali aus diesen Salzen niedergeschlagen wird, so enthält der Niederschlag immer Schwefelsäure, dessen Gewicht nach dem Glühen des Niederschlages abgezogen werden kann, wenn der Niederschlag in Salzsäure wiederaufgelöst und die Schwefelsäure mit salzsaurem Baryt abgeschieden wird. Mit Kleesäure und Kali geben die beiden Ceroxyde unauflösliche Doppelsalze, die in Pulverform abgeschieden werden.

18. Uran. (*Uranium.*)

Dieses Metall, welches die Reihe der elektropositiven Metalle schliefst, gehört dennoch nicht zu den sehr elektropositiven und behauptet diese Stelle nur zufolge der Resultate älterer Arbeiten. Nach dem, was wir durch Arfwedson's Untersuchungen jetzt von diesem Metalle wissen, sollte es vielmehr unter die elektronegativen gehören, oder wenigstens einen weit höheren Platz unter den ersteren, den elektropositiven, erhalten.

Es wurde von Klaproth im Jahr 1789 in einem Mineral von Johann-Georgenstadt, Pechblende genannt, welches gröfstentheils aus dem Oxydul dieses Metalls besteht, entdeckt. Seitdem hat man auch das Oxyd an demselben Orte gefunden. In der Natur kommt auch phosphorsaures Uranoxyd unter dem Namen Uranit vor, auch hat man das Uranoxyd im Yttrotantal gefunden. Ueberhaupt gehört das Vorkommen dieses Metalls zu den selteneren.

Das Uran ist eins der am leichtesten reducirbaren Metalle, da es aber äufserst strengflüssig zu sein scheint, glaubte man, es wäre auch eben so schwer darzustellen. Klaproth erhielt, durch Reduction im Kohlentiegel bei sehr strenger Hitze, eine graue, fest zusammenhängende, harte und poröse Masse, die, mit der Feile bearbeitet, Metallglanz und eine stahlgraue Farbe zeigte, und in der Löthrohrflamme nur wenig verändert wurde. Richter wandte zur Reduction des Urans 300 Gr. Oxyd, 150 Gr. Kohlenpulver, 360 Gr. Kali und 240 Gr. Kieselerde an, welche er der Hitze einer gewöhnlichen Eisenprobe aussetzte, und einen wohlgeflossenen Regulus erhielt, der 80 Gran wog. Dieser hatte eine glatte Oberfläche, stahlgraue Farbe und zeigte Spuren einer netzförmigen Krystallisation. Er war sehr spröde und von einem feinkörnigen Bruch. Es läfst sich vermuthen, dafs Klaproths Regulus Kohlenuran war, und dafs Richters zugleich Silicium und vielleicht Kalium enthielt. Bucholz, der gefunden hatte, dafs das Uranoxyd nur sehr wenig Sauerstoff enthält, mischte 100

Gran des Oxyds mit 5 Gran Kohlenpulver und bedeckte die Masse in einem Tiegel mit einer Schicht von gepulverter Kohle. Der Tiegel wurde nachher während 3 Stunden der strengsten Hitze, die er hervorzubringen vermochte, ausgesetzt. Das Oxyd hatte eine nicht geflossene, aber zusammengesinterte Masse von kleinen, leicht trennbaren, schwach metallischglänzenden Krystallen geliefert. Diese Krystalle waren an der Luft unveränderlich, sehr spröde, zündeten sich im Feuer an und verglimmten zu grünem Oxyd. Ihr eigenthümliches Gewicht war = 9,00. Arfwedson hat gefunden, daſs das Uranoxyd in einer gläsernen Röhre sehr leicht reducirt wird, wenn man einen Strom von Wasserstoffgas darüber leitet, während das Oxyd über der Flamme einer Weingeistlampe gelinde glüht. Es reducirt sich dabei leichter als Bleioxyd. Im reducirten Zustande stellt es ein zimmtbraunes, gar nicht metallisches Pulver dar. Nimmt man aber statt des Oxyds das salzsaure Doppelsalz von Uranoxyd und Kali, und glühet es in einem Strom von Wasserstoffgas, so schmilzt das Salz und das Uran wird aus dem geschmolzenen Salze reducirt, indem sich salzsaures Gas entbindet. Das hergestellte Uran setzt sich dann in kleinen, regelmäſsigen octaëdrischen Krystallen ab, welche man durch Auflösung des salzsauren Kali's in Wasser rein ausscheiden kann. Diese Krystalle haben einen sehr starken Metallglanz und eine dunkelgraue oder beinahe schwarze Farbe. Betrachtet man sie im Sonnenlichte durch ein Vergröſserungsglas, so findet man sie durchsichtig und dunkelbraun. Durch Pulvern verlieren sie ganz das metallische Ansehen und geben ein nicht metallisches, dunkelrothes Pulver, dessen dunklere Farbe, als die des für sich reducirten Oxyds, Arfwedson von gröſserer Dichtigkeit herleitet. — Das metallische Uran hat daher die Eigenschaft mit dem Selenium, dem Tantalum, dem Titan und vielleicht mit einigen anderen Metallen gemein, nur im krystallinischen Zustande metallisch zu erscheinen. Durchsichtigkeit hat es mit dem Selenium gemein. — In Schwefelsäure und Salzsäure ist es unauflöslich, auch wenn die Säuren

concentrirt sind. Von der Salpetersäure aber wird es leicht und mit Entbindung von Stickstoffoxydgas aufgelöst. Es wird aus seinen Auflösungen weder von anderen Metallen, noch, so viel es bisher bekannt ist, durch die Einwirkung der elektrischen Säure reducirt.

Wir kennen von diesem Metall nur zwei Oxydationsstufen, das Oxydul und das Oxyd.

Uranoxydul bekommt man am wohlfeilsten aus der Pechblende, welche aber, nach Arfwedsons Versuchen, mehrere andere Metalle, z. B. Blei, Kupfer, Kobalt, Zink, Eisen und Arsenik nebst Schwefel, enthält, und von welchen die meisten in gröfserer oder geringerer Menge in dem vor Arfwedson untersuchten Uranoxyden vorhanden gewesen sind. Nach Arfwedson wird das Oxydul aus der Pechblende folgendermafsen erhalten: Man löst das Mineral in Königswasser auf, giefst die Auflösung vom Schwefel und von der unaufgelösten Bergart ab, und leitet durch die Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Es entsteht dadurch ein braunrother Niederschlag, der eine Verbindung von Schwefelarsenik mit Schwefelkupfer und Schwefelblei ist, und nachher, wenn die letztgenannten Körper ganz ausgefällt sind, schlägt sich nur gelbes Schwefelarsenik nieder. Der Niederschlag wird abgeschieden, der Schwefelwasserstoff durch Kochen aus der Flüssigkeit ausgetrieben und das Eisen vermittelst etwas Salpetersäure zum Oxyd gebracht. Die Flüssigkeit wird nun mit kaustischem Ammoniak gefällt und der Niederschlag, der nun aus Uranoxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd umd Zinkoxyd besteht, wird nach dem Auswaschen mit verdünntem kohlensauren Ammoniak übergossen, welches das Eisenoxyd unaufgelöst hinterläfst. Die gelbe Auflösung wird nun so lange gekocht, bis alles kohlensaure Ammoniak verflüchtigt ist, wobei das Uranoxyd sich niederschlägt. Es wird nun gewaschen, getrocknet und geglüht; das geglühete Oxyd wird mit Salzsäure übergossen, und wenn es ganz zu einem sehr feinen, dunkelgrauen Pulver zergangen ist, wird es auf das Filtrum genommen und gut ausgewaschen. Das Glühen des gelben Oxyds und die nachhe-

rige Behandlung mit Salzsäure gründen sich darauf, daſs das reine Uranoxyd im Feuer in Uranoxydul verwandelt wird, aber der Theil davon, der mit einer Salzbasis in Verbindung ist, behält seinen Sauerstoff und bildet eine Art Salz, worin das Uranoxyd die Säure vorstellt. Das geglühete Uranoxydul ist in verdünnter Salzsäure so gut wie unauflöslich, das Uranoxyd und die damit verbundene Basis aber lösen sich in der Salzsäure auf *). Das so gewonnene Uranoxydul ist in concentrirter Schwefelsäure durch Beihülfe der Hitze auflöslich. Auch concentrirte Salzsäure löst etwas davon auf. Von Salpetersäure wird es unter Entbindung von Stickstoffoxydgas leicht aufgelöst, wobei sich das Oxydul in Oxyd verändert. Aus der Auflösung eines Oxydulsalzes schlagen kaustische Alkalien ein graugrünes Oxydulhydrat nieder, welches aber sehr bald gelblich und endlich auf Kosten der Luft ganz in Oxyd verwandelt wird. Zuweilen erscheint dieses Hydrat braun oder sogar purpurfarbig, und ich lasse dahingestellt sein, ob dieses nicht eine Verbindung beider Oxyde ist. Erhitzt man die Flüssigkeit mit dem gefällten Oxydulhydrate, so bekommt es eine dunklere Farbe und verliert mit seinem chemisch gebundenen Wasser zugleich seine Leichtauflöslichkeit in Säuren. Wird ein Uranoxydulsalz mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen, so löst sich der Niederschlag in dem überschüssig zugesetzten Fällungsmittel mit grüner Farbe auf. Nach Arfwedsons Versuchen besteht das Uranoxydul aus 96,443 Th. Uran und 3,557 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 3,688 Th. Sauerstoff auf. Es ist daher die die geringste Menge Sauerstoff enthaltende Salzbasis, die wir bis jetzt kennen.

Das Uranoxyd ist gelb. Es kommt, obgleich selten, als Hydrat in der Natur vor, und wird dann Uran-

*) Aus dieser Auflösung kann das Uranoxyd durch Niederschlagen mit Ammoniak im Ueberschuſs, durch Glühen des Niederschlags und nachherige Behandlung mit Salzsäure, in reinem Zustande erhalten werden.

ocher genannt. Künstlich kann es nie rein dargestellt werden. Das isolirte Uranoxyd ist daher zur Zeit unbekannt. Versucht man, ein Uranoxydsalz durch irgend eine andere Basis zu fällen, so verbindet sich das Oxyd mit dem Fällungsmittel, und was man für ein Uranoxydhydrat hält, ist in der That eine salzartige Verbindung, worin das Oxyd die Rolle einer Säure spielt. Das Hydrat rein zu bekommen, gelingt nur dann, wenn man das Hydrat des Oxyduls in einem sauerstoffleeren Raume wäscht und dann in der Luft sich oxydiren läfst. Das Hydrat zerlegt sich in der Hitze, es wird Wasser und Sauerstoffgas entbunden, und es bleibt Oxydul zurück. Schlägt man das Uranoxyd durch kaustisches Ammoniak nieder, so ist der Niederschlag uransaures Ammoniak und giebt, wenn es erhitzt wird, ammoniakhaltiges Wasser und Sauerstoffgas. — Wird das Uranoxyd mit einem feuerfesten Alkali niedergeschlagen, oder enthält die Auflösung zugleich eine Erde oder ein Metalloxyd, so schlagen sich diese, auch wenn sie sonst nicht dadurch fällbar sind, mit dem Uranoxyd zugleich nieder. Die Verbindungen des Uranoxyds mit Kali, Natron, den alkalischen Erden, mit Blei-, Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd bleiben in der Glühhitze unverändert. Die uransaure Talkerde läfst sich rothglühen, ohne zersetzt zu werden. Bei dem Weifsglühen giebt das Uranoxyd aber seinen Sauerstoff ab und wird in Oxydul verwandelt, welches auch mit den meisten uransauren Metalloxyden der Fall ist. Arfwedson hat gezeigt, dafs wenn die Verbindungen des Uranoxyds mit Baryterde, Eisenoxyd, Bleioxyd oder Kupferoxyd, in einem Strom von Wasserstoffgas geglühet werden, man Wasser bekommt, und dafs die in dem Wasserstoffgase abgekühlte Masse die Eigenschaft hat, in Berührung mit der Luft sogleich Feuer zu fangen und einen lebhaften Pyrophor darzustellen. Nach Arfwedsons Analyse des so behandelten uransauren Bleies, scheint dieses in Uranblei verwandelt zu werden, was auch gewifs mit den leichter reducirbaren uransauren Metalloxyden der Fall sein mufs. Bei einer Red[illegible]ion der uransauren Baryterde, die ich vor-

nahm, erhielt ich nicht so viel Wasser, als von dem Sauerstoff des Uranoxyds und der Erde entstehen sollte, und als ich die reducirte Masse gleich in Wasser hineinbrachte, so veränderte sie sich nicht und Salzsäure zog Baryterde mit Hinterlassung von Uranoxydul aus. Ein anderer Theil der nämlichen Masse erhitzte sich in der Luft bis zum Glühen. Die Menge einer Basis, die man mit dem Uranoxyd verbunden findet, ist zuweilen sehr veränderlich, welches daher kömmt, daſs, wenn man die Verbindung mittelst Ammoniak niederschlägt, auch uransaures Ammoniak gebildet wird, dessen Ammoniak in der Hitze verfliegt. Nach einigen Versuchen, die ich mit uransaurer Baryterde und uransaurem Kali angestellt habe, ist in den mit der Basis völlig gesättigten Verbindungen der Sauerstoff der Basis die Hälfte von dem des Uranoxyds, in den neutralen aber $\frac{1}{3}$ von dem des Oxyds, und es scheint, daſs stärkere Basen, wie z. B. Baryterde und Bleioxyd, im Glühen eine Menge Uranoxyd unzersetzt behalten können, welche 6 Mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält. Die geglüheten uransauren Alkalien und Erden haben eine sehr schöne und tiefe Orangefarbe, die in den mit Basis völlig gesättigten am tiefsten ist. — Das Uranoxydhydrat löst sich in kohlensauren Alkalien, besonders in Bicarbonaten, auf, und wenn die Flüssigkeit concentrirt ist, setzt sich ein kohlensaures Doppelsalz nach einer Weile in citronengelben Krystallen daraus ab. Die Auflösung in kohlensaurem Ammoniak muſs verdünnt sein, wenn sich diese Krystalle nicht bilden sollen, und sind sie einmal entstanden, so ist eine groſse Menge des Auflösungsmittels nöthig, um sie wiederum aufzulösen. Wird diese Auflösung gekocht, so verfliegt das Ammoniak und das Uranoxyd schlägt sich als ein hellgelbes, körniges Pulver zu Boden. Es enthält nun sowohl Ammoniak als Kohlensäure, welche durchs Waschen nicht ausgezogen werden können. Setzt man das Waschen lange fort, so geht das Uranoxyd nach und nach durchs Filtrum und bildet eine gelbliche Milch. Bei Analysen ist es daher nöthig, das Uranoxyd mit einer Salmiakauflösung zu waschen, und doch erhält man in der

durchgeseiheten Flüssigkeit immer Spuren von Uranoxyd, so dafs es einigermafsen schwer hält, dieses Oxyd bei analytischen Versuchen ohne Verlust auszuscheiden. Wenn man die Krystalle, die sich aus einer Auflösung des Uranoxyds in Kalibicarbonat absetzen, glühet, so entweicht Kohlensäure, die Masse wird ziegelroth, das Wasser zieht nun daraus eine grofse Menge von kohlensaurem Kali und hinterläfst uransaures Kali. Wird dieses in Wasserstoffgas geglüht, so bekommt man Uranoxydul mit Kalihydrat verbunden, welches sich an der Luft nicht erhitzt. Wasser zieht nur wenig Kali daraus; Säuren lösen es aber auf und hinterlassen ein Uranoxydul, welches so fein zertheilt ist, dafs es durch das Papier läuft. Mit Säuren verbindet sich das Uranoxyd und giebt citronengelbe Salze, die aber schwer neutral zu erhalten sind. Wie alle Oxyde, welche die Rolle sowohl von Säuren als von Basen spielen können, giebt das Uranoxyd besonders schöne Doppelsalze. Die einfachen Salze lassen die Säure im Feuer fahren, die Doppelsalze aber behalten sie weit fester. — Bei der Untersuchung der Zusammensetzung des Uranoxyds fand Arfwedson in einigen Versuchen das Verhältnifs des Sauerstoffs des Oxyds zu dem des Oxyduls wie 2 : 3, in anderen wie 3 : 5; er zieht aber das erstere Resultat dem letzteren als wahrscheinlicher vor. Einige Versuche, die ich, um dieses zu entscheiden, angestellt habe, näherten sich bald dem einen und bald dem anderen; die meisten trafen aber mit dem Verhalten 2 : 3 ein, womit auch die Sättigungscapacität des Uranoxyds als Säure übereinstimmt. Diesem zufolge ist das Uranoxyd aus 94,733 Th. Uranium und 5,267 Th. Sauerstoff zusammengesetzt, und 100 Th. Uran nehmen 5,559 Th. Sauerstoff, d. h. $1\frac{1}{2}$ so viel wie im Oxydul, auf.

Zum Schwefel hat das Uran eine sehr schwache Verwandtschaft. — Klaproth und Bucholz versuchten Schwefeluran durch Glühen des Oxyds mit Schwefel zu erhalten. Es entbindet sich schweflichtsaures Gas, der Rückstand ist aber nur Uranoxydul. Arfwedson leitete Schwefelwasserstoffgas über Uranoxydul in einer gläser-

nen Röhre, die er bis zum Glühen erhitzt hatte. Es wurde Wasser und schweflichte Säure entbunden, und das Uran im metallischen Zustande dargestellt. Die Ursache des Nichtgelingens scheint die zu sein, daſs sowohl Schwefel als Wasserstoff dazu beitragen, das Uranoxydul zu reduciren, und später hat das hergestellte Uran nicht das Vermögen, den Schwefelwasserstoff zu zerlegen. H. Rose leitete über Uranoxydul, welches er in einer porzellanenen Röhre sehr heſtig glühte, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, wodurch er ein wirkliches Schwefeluran erhielt. Das so gewonnene Schwefeluran ist dunkelbleigrau, beinahe schwarz von Farbe und giebt beim Reiben einen grauen, metallischen Strich. Im Feuer verbrennt es zu Oxydul. Salzsäure greiſt es nur wenig an, Salpetersäure löst es aber auch in der Kälte und mit Hinterlassung von Schwefel auf. Man hat angegeben, daſs das auf dem nassen Wege gebildete Schwefeluran eine chocoladenbraune Farbe haben sollte. Dieses ist aber unrichtig und, wie ich oben gezeigt habe, nur dann der Fall, wenn die Auflösung Arsenik und Kupfer, oder Blei enthält. Ist sie davon befreit, so schlagen die Hydrothionalkalien das Schwefeluran mit schwarzer Farbe nieder, und wenn das Fällungsmittel in Ueberschuſs angewandt wird, löst es etwas vom Niederschlag wieder auf, indem die Flüssigkeit dunkelbraun und zuletzt undurchsichtig wird. Nimmt man den Niederschlag auf ein Filtrum, so löst das Waschwasser etwas davon auf und geht mit dunkelbrauner Farbe durch. Läſst man ihn, ehe er völlig ausgewaschen ist, lange im feuchten Zustande und so, daſs er nicht austrocknet, der Luft ausgesetzt, so wird er nach und nach gelb, und endlich nach ein Paar Wochen orange. Die nämliche Verbindung wird erhalten, wenn man ein alkalihaltiges Uranoxydhydrat mit Wasser anrührt, Schwefelwasserstoff unter stetem Umrühren langsam durchstreichen läſst, und, wenn die Farbe die gehörige Tiefe erhalten hat, die Operation abbricht. Wird letztere zu lange fortgesetzt, so geht es ganz in Schwefeluran über und wird schwarz. Diese Verbindung scheint ein Oxysulfure-

tum zu sein und Schwefeluran mit Uranoxyd verbunden zu enthalten. In der Hitze giebt sie schweflichte Säure, Wasser und Uranoxydul. Salzsäure löst sie auf, hinterläfst Schwefel und entbindet Schwefelwasserstoffgas. Wird das auf nassem Wege gebildete Schwefeluran wohlausgewaschen und getrocknet, so bekommt man eine harte, zusammengebackene schwarze Masse, die aber kein Schwefelmetall enthält, sondern nur ein inniges Gemenge von Uranoxydul und Schwefel ist. Digerirt man es mit Salzsäure, so löst sich das Oxydul nach und nach ohne Gasentbindung zu einer grünen Flüssigkeit auf, und der Schwefel bleibt in losen Flocken zurück.

Mit dem Phosphor kennt man noch keine Verbindung des Urans. Mit Kohle, Boron und Wasserstoff scheint es sich nicht zu verbinden.

Kalium reducirt das Uranoxydul und giebt eine Legirung, die sich in der Luft von selbst entzündet. Ich habe schon erwähnt, wie dergleichen Verbindungen des Urans mit anderen Metallen, durch Reduction von uransauren Metallsalzen, mittelst Wasserstoffgas erhalten werden. Sie sind, so viele bis jetzt untersucht sind, sämmtlich pyrophorisch.

Uransalze.

Das Uran bildet zwei Klassen von Salzen, nämlich: grüne, deren Base das Oxydul ist, und gelbe, die das Oxyd enthalten. Die allgemeinen Charaktere der Uransalze sind folgende: Ihre Farbe ist gelb oder grün, kaustische Alkalien schlagen sie mit der Farbe der Auflösung nieder, sie haben einen reinen, zusammenziehenden Geschmack, werden von Blutlauge mit einer rothbraunen, von Galläpfeltinctur mit chocoladebrauner, und von Hydrothionammoniak mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Mehrere dieser Salze sind sowohl in Aether als in Alkohol auflöslich, die gelben desoxydiren sich dann im Sonnenlichte und nehmen eine grüne Farbe an. Einige geben dem Kurkumapapier eine braune Farbe, so wie die Alkalien. Von den Oxydulsalzen ist beinahe nichts mehr

bekannt, als daſs sie existiren, daſs das gebrannte Oxydul sich nur mit der äuſsersten Schwierigkeit in Säuren auflösen läſst, und daſs die Auflösung grün ist. Die Oxydsalze, im Gegentheil, sind etwas mehr bekannt. Im Allgemeinen dürfte man sagen können, daſs man die Salze des Urans nur wenig kennt, weil, da man vor Arfwedson die Art, das Oxyd von anderen Basen befreit zu erhalten, nicht gekannt hat, die beschriebenen Salze sehr leicht Doppelsalze sein können. Schwefelsaures Uranoxyd schieſst, nach Bucholz, bei freiwilligem Abdampfen, in rein-citronengelbe, prismatische Krystalle an. Dieses Salz erfordert $\frac{5}{6}$ seines Gewichts von kaltem und die Hälfte von kochendem Wasser zur Auflösung. Von 20 Th. siedendheiſsem und von 25 Th. kaltem Alkohol wird es aufgelöst. Die Auflösung trübt sich im Sonnenlichte, wird grün und bekommt einen ätherartigen Geruch. Es scheidet sich dabei ein graugrüner Niederschlag ab, welcher im Trocknen eine grasgrüne Farbe annimmt und basisches schwefelsaures Uranoxydul zu sein scheint. Der Alkohol hat dabei seinen ganzen Urangehalt verloren, und enthält nur Aether und Schwefelsäure. Krystallisirtes schwefelsaures Uranoxyd fatiscirt, nach Bucholz, in der Wärme zu einem gelben Pulver, wobei es 14 pC. an Gewicht verliert. Salpetersaures Uranoxyd schieſst unter langsamen Abdampfen in groſse, tafelförmige Krystalle von gelber Farbe an, welche an den gröſseren Stükken ins Grünliche spielt. In trockener Luft verwittert es etwas und zerflieſst in feuchter. Bei der Mitteltemperatur der Atmosphäre löst 1 Th. Wasser 2 Th. dieses Salzes auf, und $3\frac{1}{3}$ Th. davon werden von 1 Th. wasserfreiem Alkohol aufgelöst. Bei einer mäſsigen Wärme wird diese Auflösung zersetzt, es bildet sich Salpeteräther, und es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung nicht untersucht ist. Von Schwefelsäureäther wird es auch leicht und in Menge aufgelöst. Im Sonnenlichte wird die Auflösung allmählig grün, der Aether verwandelt sich in Salpeteräther, und es sammelt sich eine grasgrüne Uranauflösung, wobei sich viel Oxydul mit

schwarzer Farbe niederschlägt. Das Uranoxyd giebt mit der Salpetersäure auch ein saures Salz, welches leichter krystallisirt und weniger auflöslich ist als das neutrale. Es verwittert an der Luft. Wenn salpetersaures Uran so weit erhitzt wird, bis Sauerstoffgas mit ein Wenig salpetriger Säure zu entweichen anfängt, so bleibt ein Gemenge einer in Wasser unauflöslichen, gelben Salzmasse, die salpetrichtsaures Uranoxyd ist, und ein unauflösliches, pulverförmiges, gelbes Salz zurück, welches basisches, salpetersaures Uranoxyd zu sein scheint. Dieses unauflösliche Pulver besteht, nach Bucholz, aus 92 Th. Uranoxyd und 8 Th. Salpetersäure. Salzsaures Uranoxyd kann, nach Arfwedson, nicht zum Krystallisiren gebracht werden, wenn es rein ist. Bucholz gab an, daſs es in gelbgrüne vierseitige Tafeln anschieſst, die aus der Luft leicht Feuchtigkeit anziehen. In Wasser, in Alkohol und in Aether wird es leicht aufgelöst. Eine Auflösung in Aether, die man im Sonnenlichte stehen läſst, wird unklar und grasgrün, und nach einigen Wochen setzt sich eine concentrirte Auflösung von salzsaurem Uranoxydul aus dem Aether ab, welche die Consistenz eines dünnen Extracts und eine schwarzgrüne Farbe hat, in Wasser leicht auflösbar ist und nach Zusatz von kaustischem Alkali Oxydulhydrat fallen läſst. Phosphorsaures Uranoxyd ist gelb, flockig und in Wasser schwerauflöslich. Es wird in überschüssiger Phosphorsäure aufgelöst. Phosphorsäure schlägt dieses Salz aus essigsaurem Uranoxyd nieder. Kohlensaures Uranoxyd wird durch Fällen mit kohlensaurem Alkali gebildet, aber es giebt die Kohlensäure bald ab und enthält nach dem Auswaschen nur eine geringe Spur mit einem Theil des Fällungsmittels davon zurück. Es geht dann als eine unklare Auflösung zum Theil durchs Filtrum. Fluſsspathsaures Uranoxyd ist auflöslich und krystallisirt; die Krystalle verändern sich nicht an der Luft. Boraxsaures Uranoxyd ist unauflöslich und blaſsgelb. Selensaures Uranoxyd ist ein citrongelbes Pulver, welches beim Glühen Säure fahren läſst und Oxydul hinterläſst. Das Biseleniat trocknet zu einem blaſs-

gelben, durchsichtigen Firniſs ein, der, wenn sein Wasser verjagt wird, undurchsichtig, weiſs und krystallinisch ist. Arseniksaures Uranoxyd bildet ein hellgelbes, unauflösliches Pulver. Molybdänsaures und wolframsaures Uranoxyd sind beide hellgelb (ersteres, nach Richter, bräunlich-weiſs) und lösen sich in stärkeren Säuren und in kohlensaurem Ammoniak auf. Chromsaures Uranoxyd bekommt man, wenn kohlensaures Uranoxyd in Chromsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist gelb und schieſst bei langsamen Abdampfen in feuerrothe Krystalle an, schmilzt, nach John, bei gelindem Glühen, ohne zersetzt zu werden, und läſst bei der Wiederauflösung nur eine geringe Menge mit Uranoxydul vermischtes Chromoxyd zurück. Essigsaures Uranoxyd schieſst in schmale, topasgelbe, rechtwinklige, 4seitige Prismen an, die, wenn sie erhitzt werden, ihre Säure abgeben und das Oxyd mit beinahe unveränderter Form der Krystalle zurücklassen. Kleesaures Uranoxyd ist in Wasser etwas auflöslich, selbst wenn die Auflösung Kali zugleich enthält, wodurch das Uranoxyd von der Yttererde abgeschieden werden kann, mit welcher es in den Yttrotantalen verbunden vorkommt. Die Yttererde wird mit Kleesäure und Kali zu einem Doppelsalze niedergeschlagen, da das Uransalz, im Gegentheil, in der Auflösung zurückbleibt. Weinsteinsaures, citronensaures, benzoësaures und blausaures Uranoxyd, d. h. Cyan-Uran, sind alle unauflöslich, und man erhält sie, wenn Uransalze mit Salzen dieser Säuren niedergeschlagen werden. Sie sind hellgelb von Farbe, mit Ausnahme der Cyanverbindung, welche rothbraun ist.

Doppelsalze.

Das Uranoxyd hat eine groſse Neigung mit den meisten Basen Doppelsalze zu bilden, von welchen nur einige wenige untersucht sind.

Schwefelsäure, Kali und Uranoxyd, können sich in mehreren Verhältnissen sowohl als neutrales als saures Salz verbinden. Das gewöhnlichste ist, daſs der

Sauerstoff beider Basen gleich und das Salz neutral ist. In Wasser wird es leicht aufgelöst, schieſst in kleine Krystalle an, löst sich nicht in Alkohol auf, und wird beim Glühen nicht zersetzt. Schwefelsäure, Kali und Uranoxydul, ist ein beinahe unauflösliches, graugrünes Pulver. Salzsäure, Kali und Uranoxyd schieſsen in prismatische Krystalle von einer schönen gelben Farbe an. Dieses Salz ist sowohl in Wasser als in Alkohol sehr leichtauflöslich. Beide Basen enthalten darin eine gleiche Menge Sauerstoff. Der sogenannte Uranit von Autun ist ein basisches Doppelsalz von Phosphorsäure, Kalkerde und Uranoxyd, worin letzteres 2 Mal so viel Sauerstoff als die Kalkerde enthält, und der Uranit aus Cornwall ist ein diesem entsprechendes Doppelsalz, worin die Kalkerde gegen Kupferoxyd so vertauscht ist, daſs das Uranoxyd 2 Mal so viel Sauerstoff als das Kupferoxyd enthält. Uebrigens ist in diesen Doppelsalzen die Phosphorsäure mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Basis als im neutralen Salze gesättigt, und der Sauerstoff des Krystallwassers ist 8 Mal so groſs als in der Kalkerde oder im Kupferoxydul.

Kurze Uebersicht
der Gesetze für die Zusammensetzung der unorganischen Naturkörper.

Schon im Anfange des ersten Theils habe ich, bei der Lehre von den Verwandtschaften, den Leser mit dem Allgemeinsten unserer Kenntnisse über die Kräfte, welche die Verbindungen der Körper bestimmen, bekannt zu machen gesucht; aber da die Verwandtschaftslehre nicht ohne Beispiele verstanden, und auch diese von Anfängern nicht begriffen werden können, so ist man gewöhnlich nicht eher im Stande, diese Lehre zu verstehen, als bis man sich mit einem groſsen Theile chemischer Erscheinungen auf dem Wege der Erfahrung hat bekannt machen können. Die Nothwendigkeit, beim Studiren der Chemie etwas davon zu kennen, veranlaſste mich, diese Materie nur im Anfange des Lehrbuchs kurz abzuhandeln, und die Gewiſsheit, nun besser verstanden zu werden, bewegt mich, die Aufmerksamkeit des Lesers hier wieder darauf zurückzuführen.

Die Vereinigungs-Verwandtschaft.

Wir können uns die Vereinigungs-Verwandtschaft der Körper wie eine Begierde vorstellen, die sie, bis zur Erfüllung, unaufhörlich zu befriedigen suchen. Sie streben dabei, zu einer solchen Menge und in einem solchen Verhältnisse zusammenzukommen, daſs sie gesättigt werden, das will sagen, aufhören, ihre Vereinigungs-Verwandtschaft zu äuſsern und in Ruhe kommen. Eine Verbindung mehrerer einfacher Stoffe, die entweder gänzlich oder gröſstentheils aufgehört haben, Vereinigungs-Verwandtschaft zu

äufsern, können wir völlig gesättigt oder indifferent nennen.

Wenn wir uns z. B. vorstellen, dafs sich Barium, Schwefel und Sauerstoff nach und nach treffen, so verbinden sie sich mit einander, bis sie endlich in dem Verhältnisse zusammengekommen sind, dafs sie schwefelsaure Baryterde bilden, worauf die Vereinigungs-Verwandtschaft darin zur Ruhe gebracht und der Körper indifferent geworden ist. Die Aeufserung der Vereinigungs-Verwandtschaft geht also darauf hinaus, nach einer kürzeren oder längeren Thätigkeit in Ruhe zu kommen. Stellen wir uns die einfachen Körper als auf eine Stelle zusammengebracht, und alle im Stande, ihre Verwandtschaftskraft zu äufsern, vor, so würden diese anfangen, sich mit einander zu verbinden, und die Masse käme in eine, eine kürzere oder längere Zeit fortdauernde Thätigkeit, die sich nachher mit einer ewigen Ruhe schliefsen würde, welche von keiner Kraft gestört oder aufgehoben werden könnte. Die Masse würde jetzt durch die Cohäsionskraft ein mechanisches Aggregat indifferenter Körper sein. Von dieser Beschaffenheit ist jedoch nicht die schöne Natur, welche uns umgiebt. Auf der kleinen Stelle des Universums, die wir bewohnen, wird eine organische Natur durch einen beständigen Wechsel in der unorganischen erhalten, und wir haben gegründete Veranlassung, einen ähnlichen Gang der Dinge in dem übrigen Theil des unermefslichen Ganzen zu vermuthen.

Die Umstände, welche die Ruhe der verbundenen Elemente unaufhörlich stören oder aufheben, sind: der Lichtstoff, der Wärmestoff und die Elektricität, in Zusammenhang mit den verschiedenen Stufen der Vereinigungs-Verwandtschaft.

In dem Folgenden werden wir erfahren, welchen Theil die Elektricität in allen Aeufserungen chemischer Verwandtschaft zu haben scheint; aber hier setzen wir alle Muthmafsungen über die inneren Ursachen bei Seite und bleiben nur bei der Betrachtung der Erscheinungen, die hervorgebracht werden, stehen.

Die

Die Vereinigungs-Verwandtschaft zwischen einfachen Körpern besitzt verschiedene Grade, sowohl bei verschiedenen Proportionen derselben Körper, als bei mehreren verschiedenen Körpern unter sich.

1. Wenn sich der Körper A mit dem Körper B in mehreren Verhältnissen, z. B. A + B, A + 2B, u. s. w. verbinden kann, so geschieht es gewöhnlich, daſs in A + 2B das eine B von A mit stärkerer Kraft als das andere gebunden gehalten wird, wodurch ein B von A + 2B durch eine Kraft, die das andere B nicht wegzunehmen vermag, abgeschieden werden kann. Bisweilen, obgleich seltener, geschieht es, daſs A mit stärkerer Verwandtschaft 2B als 1B zurückhalten kann, so daſs A + B mit Leichtigkeit zersetzt wird, wenn hingegen A + 2B einer weit gröſseren zersetzenden Kraft widersteht.

Beispiel: Das Eisen verbindet sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen, zum Oxydul und zum Oxyd, mehrere andere Metalle reduciren das Eisenoxyd zum Oxydul und nehmen die Menge Sauerstoff auf, welche letzteres zum Oxyd machte, ohne daſs sie jedoch das Oxydul zum Metall reduciren können. Das Eisen hält folglich den Sauerstoff im Oxydul mit einer stärkeren Kraft zurück, als den Sauerstoff, der hinzukömmt und das Oxydul in Oxyd verwandelt. — Im Quecksilberoxydul hält das Metall den Sauerstoff mit einer so schwachen Affinität, daſs das Oxydul sowohl im Tageslicht, als auch bei dem Erwärmen oder bei dem Reiben in der Hand, zu metallischem Quecksilber reducirt wird, da im Gegentheil die doppelte Menge Sauerstoff, welche das Metall im Oxyd aufnimmt, zu seinem Abscheiden eine Glühhitze fordert. — Es ist sehr schwer, das Zinnoxyd auf gewöhnliche Art zu Metall zu reduciren, aber das Oxydul wird sehr leicht wieder hergestellt.

2. Wenn zwei Körper, A und B, zu einem dritten, C, eine Verwandtschaft von ungleicher Stärke besitzen und der Unterschied in ihrer Verwandtschaft so beschaffen ist, daſs A gerade eine doppelt so groſse Verwandtschaft hat

als B, so entsteht (unter dem Voraussetzen einer gleichförmigen Berührung zwischen allen dreien, und wenn A und B gerade in der Menge vorhanden sind, die nöthig wäre, um jede für sich von C gesättigt zu werden) eine Theilung von C zwischen A und B, wobei $\frac{2}{3}$ von A und $\frac{1}{3}$ von B mit C gesättigt werden; und in dem rückständigen, ungesättigten Theile eines jeden, d. i. $\frac{1}{3}$ von A und $\frac{2}{3}$ von B, ist die Summe der Menge der Masse und die Gröſse des Verwandtschaftsgrades zusammengenommen, in beiden gleich, sie können also als zwei Kräfte, die einander das Gleichgewicht halten, angesehen werden. Da die Wirkung einer solchen schwächeren Affinität von einer anwesenden gröſseren Menge des schwächeren Körpers unterstützt wird, so sagt man, daſs dieser durch seine chemische Masse wirke. Waren die Quantitäten von A und B nicht in dem angeführten Verhältniſs zu C, sondern in einem anderen, aber von beiden zusammengenommen gröſser als es zur Sättigung von C nöthig ist, so bleibt eine so groſse Menge von einer jeden ungesättigt, daſs die Verwandtschaftszahl eines jeden, mit seiner anwesenden Masse verbunden, eine gleiche Summe giebt, z. B. wenn von A bloſs die halbe Quantität sich vorfindet, die nöthig ist, um C zu sättigen, aber von B die ganze Quantität, so theilt sich C unter sie auf die Art, daſs $\frac{1}{3}$ einer jeden der da befindlichen Quantitäte A und B ungesättigt bleibt und $\frac{2}{3}$ von jeder gesättigt wird. Dieses will mit wenigen Worten sagen: Wenn zwei Körper, A und B, mit verschieden kräftiger Verwandtschaft streben, sich mit einer zur Sättigung beider unzulänglichen Menge eines dritten Körpers, C, zu verbinden, so theilt sich C zwischen diese in einem zusammengesetzten Verhältniſs von ihrem ursprünglichen Verwandtschaftsgrade und von ihrer anwesenden Quantität.

So richtig diese Regel an sich ist, so trifft sie doch nie im buchstäblichen Sinn in der Natur ein, weil dazu nöthig wäre, was in der Wirklichkeit selten oder nie geschieht, daſs die drei Körper A, B und C bei dersel-

ben Temperatur gleich leichtflüssig, gleich flüchtig, gleich auflöslich oder gleich mit einander mischbar sein müſsten, und daſs die neuen Verbindungen, welche von ihnen hervorgebracht werden, dieselbe Leichtflüssigkeit, Flüchtigkeit, Auflöslichkeit und Mischbarkeit unter sich und mit ihren einfachen Bestandtheilen hätten, da aber dieses nicht der Fall ist, sondern da einer von diesen flüchtiger ist oder eine gröſsere Neigung hat, eine feste Form anzunehmen, als ein anderer, so entsteht dadurch auf der einen oder der anderen Seite eine neue Kraft, welche das Gleichgewicht der streitigen Verwandtschaftsgrade stört, und welche in Zahlen muſs bestimmt werden können, um die Veränderung des Resultats durch die Dazwischenkunft der neuen Kraft berechnen zu können. Es ist möglich, daſs unsere Nachkommen Data zu solchen Berechnungen entdecken; wir vermissen sie bisher gänzlich. Wir haben keine Mittel zu einer sicheren Vergleichung zwischen den Affinitätsstufen, denn die Berechnung, die man einst für gegründet ansah, daſs wenn eine gröſsere Quantität eines Körpers nöthig sei, um einen anderen zu sättigen, dieser gegen den erstern einen um so gröſseren Verwandtschaftsgrad besitze, trifft gar nicht ein; weil z. B. eine beinahe gleiche Menge Sauerstoff nöthig ist, um 100 Th. Eisen in Eisenoxydul zu verwandeln, als 100 Th. Natrium zum Alkali zu bringen, und doch hat der Sauerstoff eine unendlich vielmal gröſsere Verwandtschaft zum letzteren als zum ersteren.

3. Wenn zwei Körper, A und B, beide zu einem dritten, C, Verwandtschaft haben, aber A zugleich zu B Verwandtschaft hat, so hat in den meisten Fällen AC Verwandtschaft zu BC, und es entsteht dabei nach den ungleichen Mengen, in welchen A, B und C anwesend sind, entweder nur eine Verbindung von AC mit BC, oder dieselbe Verbindung mit AB, AC oder BC gemengt. Z. B., wenn Schwefel, Blei und Sauerstoff sich treffen, so bildet sich, wenn die Menge des Sauerstoffs hinreichend war, schwefelsaures Bleioxyd, in einem anderen

Fall entsteht ein Gemenge von schweflichtsaurem oder schwefelsaurem Bleioxyd mit Schwefelblei, u. s. w.

4. Wenn eine Verbindung, AB, eine andere, CD, trifft, und wenn A mit D und C mit B verbunden werden kann, und A und D die stärksten Verwandtschaften haben, so wechseln die Bestandtheile dieser beiden Verbindungen auf die Art um, daſs die beiden stärkeren, A und D, AD hervorbringen, und die schwächeren, C und B, sich zu CB verbinden. Waren im Gegentheil A und B die stärksten, so geschieht keine Auswechselung. Beispiel: Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer Auflösung von salzsaurem Natron gemischt wird, so verschwindet die schöne blaue Farbe des schwefelsauren Kupferoxyds und das Gemenge nimmt eine grüne an, die dem salzsauren Kupferoxyd gehört. Hier haben also die zwei stärksten Körper, die Schwefelsäure und das Natron, sich zu schwefelsaurem Natron verbunden, und die zwei schwächeren, die Salzsäure und das Kupferoxyd, zu salzsaurem Kupferoxyd. Jedoch, so lange sie sich noch in der Auflösung befinden, geschieht keine vollständige Zersetzung, sondern es entsteht noch lange vorher eine Art von Gleichgewicht, so daſs die Flüssigkeit noch unzersetzte Theile der ursprünglich vermischten Stoffe enthält; dadurch sind in dem eben angeführten Beispiele wirklich 4 Salze, statt 2, enthalten, nämlich salzsaures und schwefelsaures Kupferoxyd, und salzsaures und schwefelsaures Natron.

Diese sind die allgemeinen Regeln für die Wirkungen der Vereinigungs-Verwandtschaft und ihrer verschiedenen Stufen, welche Regeln jedoch von Nebenumständen öfters so modificirt werden, daſs das Resultat der Regel gänzlich entgegengesetzt zu sein scheint. Diese Nebenumstände, deren nähere Kenntniſs wir beinahe nur den scharfsinnigen Forschungen Berthollet's über die Affinitätslehre zu verdanken haben, sind folgende: *a)* Der Einfluſs der Temperatur zur Veränderung der Verwandtschaftsgrade. *b)* Die verschiedene Flüchtigkeit der Körper. *c)* Ihre verschiedenen Grade von Auflöslichkeit, und *d)*

die verschiedene Art gewisser Körper, unter sich in Verbindung zu treten.

a) Modificationen durch Temperatur entstehen, wenn Körper bei verschiedenen Temperaturen ungleiche Verwandtschaftsgrade äufsern. Wir haben gesehen, dafs Quecksilber bei einer gewissen Temperatur in der Luft oxydirt, und bei einer anderen von seinem Sauerstoff getrennt und reducirt wird; dafs Kobalt und Nickel bei einer gewissen Temperatur superoxydirt, und bei einer noch höheren zu Oxyden reducirt werden; dafs Silber in der Siedhitze schwefelsaures Eisenoxyd zu einem Oxydulsalz reducirt und dabei aufgelöst wird, aber dafs das Oxydulsalz in der Kälte seinen Sauerstoff wiedernimmt und das Silber niederschlägt, u. s. w.

b) Modificationen von der Flüchtigkeit der Körper. Wenn 2 Körper, A und B, streben, sich mit einem dritten, C, zu verbinden und A, welcher der stärkste ist, sich schon im Besitz des ganzen C findet, so kann B jedoch A ausjagen, wenn dieser für sich allein flüchtig ist und abgedampft oder in Gasgestalt entweicht; denn in demselben Augenblick, als B anfängt in einem zusammengesetzten Verhältnifs seiner anwesenden Quantität und seines ursprünglichen Verwandtschaftsgrades zu wirken, so wird ein Theil von A frei und entweicht, wirkt also nicht dem Streben des Körpers B, sich mit neuen Mengen von C zu verbinden, entgegen. Wenn bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft A nicht flüchtig ist, es aber bei einer höheren wird, so geschieht eine völlige Zersetzung bei der Temperatur, die A zu verflüchtigen anfängt. Beispiel: Salpetersäure ist eine bei weitem stärkere Säure als die Boraxsäure, aber sie ist flüchtig; man kann sie daher bei einer höheren Temperatur aus ihren Verbindungen ausjagen, wenn sie mit Boraxsäure gemischt und destillirt werden. Das Eisenoxydul wird bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft von Kalium zersetzt, aber Kali wird in umgekehrter Ordnung von Eisen zerlegt, bei einer Temperatur, die zur Verflüchtigung von Kalium hinreichend ist.

Wird das Entweichen des flüchtigen Körpers mechanisch verhindert, so hört die Zersetzung bei einem gewissen Grade von Compression auf. Z. B. wenn man in einem starken gläsernen Gefäſse auf Stücke von kohlensaurem Kalk eine etwas verdünnte Säure gieſst und das Gefäſs darauf luftdicht zuschlieſst, so hört die Auflösung nach einer Weile auf und der Kalk wird nicht weiter angegriffen, man mag ihn noch so lange in der Säure lassen; aber wenn der Pfropfen geöffnet wird, löst er sich in einigen Minuten wieder auf. Dasselbe geschieht, wenn Zink in einem starken und verschlossenen Gefäſse in einer sehr verdünnten Schwefelsäure aufgelöst wird. Die Auflösung hört nach einer Weile auf, aber sie fängt wieder an, wenn das Gefäſs geöffnet wird. Legt man ein Amalgama von Kalium in eine Auflösung von Salmiak, so werden das Wasser und das Ammoniak, aber besonders das erstere, zersetzt; verstopft man im Gegentheil das Gefäſs, so wird nur das Ammoniak zerlegt, und das Amalgama wird endlich so ammoniumhaltig, daſs es auf der Flüssigkeit schwimmt.

Wenn zwei zusammengesetzte Körper, AB und CD, vermischt und einer Temperatur ausgesetzt werden, die eine Verbindung von A mit D verflüchtigen kann, so werden beide in dieser Temperatur zersetzt, wenn auch A und B den stärksten Verwandtschaftsgrad haben würde, AD wird verflüchtigt und CD bleibt zurück. Beispiel: Ein Gemenge von phosphorsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Kali wird bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft nicht zersetzt, aber einem höheren Wärmegrade ausgesetzt, wird die Schwefelsäure mit dem Ammoniak sublimirt, und es bleibt phosphorsaures Kali zurück.

Wenn im Gegentheil die 4 Körper, A, B, C und D, unter sich eine solche Verwandtschaft haben, daſs sie zu einer einzigen Zusammensetzung, ABCD, verbunden werden können, aber eine Verbindung von B mit C bei einer höheren Temperatur flüchtig wäre, so wird ABCD in dieser Temperatur in BC, welches sich verflüchtigt, und zu AD, welches zurückbleibt, zersetzt. Beispiele

hievon geben alle diejenigen Körper, welche mit Hinterlassung der nicht flüchtigen Bestandtheile durch Destillation zersetzt werden. — Doppelsalze, worin Ammoniak und eine flüchtige Säure eingehen, werden durch Destillation auf die Art zerlegt, daſs sich das Ammoniak mit der Hälfte der Säure sublimirt und die andere Basis in Verbindung mit der rückständigen Hälfte zurückbleibt. Zu dieser Modification gehören auch Knallgold, Knallsilber u. m. a., obgleich ihre explodirende Kraft sich nur durch elektrochemische Ansichten erklären läſst.

c) Modificationen von der verschiedenen Auflöslichkeit der Körper. Unsere Untersuchungen geschehen gewöhnlich mit Auflösungen, in welchen das Auflösungsmittel eine sehr wichtige Rolle spielt und öfters durch seine Affinität oder seinen Mangel an Affinität zu dem einen oder dem anderen von den Produkten, ein ganz anderes Resultat bestimmt, als man nach der Regel erwarten sollte.

Wenn zwei Körper, A und B, zu einem dritten, C, Verwandtschaft haben, und streben, jeder für sich, damit verbunden zu werden, aber der eine oder der andere mit C eine in Wasser unauflösliche Verbindung giebt, so scheidet sich diese unauflösliche Verbindung ab, wenn diese Körper, in Wasser aufgelöst, gemischt werden. Hat A zu C gröſsere Verwandtschaft als B, aber ist BC unauflöslich, so schlägt sich, der Gegenwirkung des ursprünglichen Verwandtschaftsgrades ungeachtet, eine gröſsere Quantität CB nieder, als sich nach der Regel würde gebildet haben, wenn CB auflöslich gewesen wäre, weil das niedergeschlagene sich der Einwirkung des aufgelösten entzogen hat, und weil die Verwandtschaft von A zum Auflösungsmittel seine Affinität zu C vermindert. Je mehr BC sich einer vollkommenen Unauflöslichkeit nähert, eine um so gröſsere Quantität davon wird gebildet und umgekehrt. Ist dagegen der Unterschied zwischen der Verwandtschaft von A und B zu C sehr groſs, so entsteht kein BC, sondern B übt seine Verwandtschaft auf das Auflösungsmittel aus. Beispiel: Wenn eine Auflösung von

salzsaurer Kalkerde mit einer Auflösung von Weinsteinsäure gemischt wird, so schlägt sich weinsteinsaurer Kalk nieder, obgleich die Weinsteinsäure schwächer als die Salzsäure ist, weil weinsteinsaure Kalkerde in Wasser beinahe unauflöslich ist. Dagegen kann weder Boraxsäure noch Kohlensäure die geringste Menge Kalkerde daraus niederschlagen, obgleich die Verbindung beider mit Kalkerde schwerauflöslich ist; denn die Verwandtschaft dieser Säuren ist viel schwächer als die der Salzsäure.

Wenn zwei zusammengesetzte Körper, AB und CD, in Wasser aufgelöst und vermischt werden, und wenn A und B den stärkeren Verwandtschaftsgrad haben, aber A mit D eine unauflösliche Verbindung giebt, so wird AD sogleich niedergeschlagen und CB bleibt in der Auflösung zurück. Ist AD nicht unauflöslich, aber nur schwerauflöslicher als AB, CD und CB, und dampft man die Auflösung ab, so schieſst AD an; oder wenn AD die Neigung zu effloresciren hat, und das Gemenge sich selbst überlassen wird, so efflorescirt AD allmählig, und CB bleibt in der Auflösung zurück. Diese Modification der Regel hat sehr wenige Ausnahmen, und diese ausdrücklich nur bei solchen Gelegenheiten, wenn der Unterschied zwischen den Verwandtschaftsgraden bei AB und CD unendlich groſs ist. Beispiel: Wenn eine Auflösung von salzsaurem Kalk mit boraxsaurem oder kohlensaurem Ammoniak gemischt wird, so schlägt sich boraxsaure oder kohlensaure Kalkerde nieder, weil diese Verbindung unauflöslich ist, und weil die Dazwischenkunft der Verwandtschaft des Ammoniaks zur Salzsäure das bewirkt, was die Boraxsäure oder die Kohlensäure in dem oben angeführten Beispiele nicht allein zu Wege bringen konnte. — Wenn eine Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit einer Auflösung von salzsaurem Natron gemischt und die Auflösung abgedampft wird, so schieſst salzsaures Natron während des Abdampfens an, obgleich das Natron die stärkste Basis, und die Schwefelsäure die stärkste Säure ist, weil salzsaures Natron von allen Verbindungsarten zwischen diesen Säuren und Baseu bei diesem Wärmegrade die schwerauflöslichste ist. Wird

aber das Gemenge einer Kälte von 3 Graden ausgesetzt, so krystallisirt schwefelsaures Natron, weil dieses in dieser Temperatur die schwerauflöslichste Verbindung ist. — Aus dem Gemenge von ein Wenig salzsaurem Natron mit vielem kohlensauren Kalk, welches bisweilen im Mörtel vorkommt, efflorescirt kohlensaures Natron, welches öfters, in Form einer feinen Wolle, alte Mauern an solchen Stellen bekleidet, wo sie gegen Regen geschützt sind.

d) Modificationen eigenthümlicher Verbindungsarten der Körper, die auf einander zu wirken kommen. Wenn 2 Körper, A und B, streben, sich zwischen einem dritten, C, zu theilen, dessen Menge zur Sättigung beider nicht hinreicht, so geschieht es, dafs, wenn A zu B Verwandtschaft hat, sich A zwischen C und B theilt. Beispiel: Wenn gewisse Metallsalze, z. B. salzsaures Goldoxyd oder salzsaures Eisenoxyd, mit überschüssigem kaustischen Ammoniak vermischt werden, so würde sich eigentlich die Säure zwischen dem Oxyd und dem Alkali theilen, welches auch geschieht, so lange das Ammoniak nicht vorwaltet; dann aber theilt sich dieses so zwischen der Säure und dem Oxyd, dafs man salzsaures Ammoniak und Knallgold, oder ammoniakhaltiges Eisenoxyd bekommt.

Zu dieser Modification können auch die veränderten Zersetzungserscheinungen gerechnet werden, die in der Neigung gewisser Säuren, saure Salze zu bilden, ihren Grund haben, wodurch ihre neutralen Verbindungen von den schwächsten Säuren öfters zu sauren zersetzt werden; z. B. phosphorsaurer Kalk, welcher unauflöslich ist und eine so grofse Vereinigungs-Verwandtschaft besitzt, dafs er von keinem der stärkeren Salzbasen zersetzt werden kann, wird von sehr schwachen Säuren mit grofser Leichtigkeit zersetzt, indem er sich in sauren phosphorsauren Kalk verwandelt, welcher dann nur von stärkeren Säuren, nach Verhalten ihrer Masse, mit ihrem ursprünglichen Verwandtschaftsgrade zusammengelegt, zersetzt werden kann.

Hieher gehört auch sowohl die Neigung gewisser Basen, mit verschiedenen Säuren basische Salze zu bilden, als sich mit anderen Salzen zu Doppelsalzen, sowohl neu-

tralen als basischen, verbinden zu können. So z. B. kann eine Verbindung von Salzsäure mit Manganoxydul, Kupferoxyd, Talkerde u. m. a., von kaustischem Ammoniak nicht vollkommen niedergeschlagen werden, weil diese, obgleich ein jeder Partikel, der sich aus seiner Verbindung scheidet, sogleich unauflöslich wird, und also aufhört, durch seine anwesende Masse der Zersetzung entgegenzuarbeiten, sich mit dem Alkali in einem gewissen Verhältnisse zum Doppelsalze verbindet, welches von mehr zugesetztem Ammoniak nicht verändert wird. Bei der Lehre von den Salzen haben wir solche Beispiele gesehen.

Unter dem Namen: prädisponirende Verwandtschaft, hat man eine andere, zu dieser Modification gehörige Veränderung der Vereinigungs-Verwandtschaft aufgeführt. Diese ist folgende:

Wenn man zu den Verbindungen, AB und CB, einen dritten Körper, D, setzt, welcher auch zu B Verwandtschaft hat, jedoch in geringerem Grade als A oder C, so müſste sich, der Regel nach, kein DB bilden. Dieses geschieht dessen ungeachtet unter folgenden Umständen: *a)* Wenn AB zu DB eine viel stärkere Verwandtschaft hat als zu CB, wobei D das stärkste C aus seiner Verbindung mit B treibt, und dieses durch eine Verwandtschaft, zusammengesetzt aus der von D zu B und aus der von AB zu DB, deren Summe gröſser ist als die Summe der Verwandtschaft von C zu B und von AB zu CB. Beispiel: Die Zersetzung des Wassers bei der Auflösung von Eisen oder Zink in verdünnter Schwefelsäure. *b)* Wenn AB eine gröſsere Verwandtschaft zu $C\frac{1}{2}B$ als zu CB hat, so verbindet sich die andere Hälfte von B mit D zu DB, durch eine Verwandtschaft, die aus der von D zu B und der von AB zu $C\frac{1}{2}B$ zusammengesetzt ist. Beispiel: Die Auflösung des Silbers in einer kochendheiſsen Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd.

Es giebt gewiſs noch mehrere Variationen der Verwandtschaftsgesetze, besonders bei der Zusammenwirkung mehrerer Körper; sie lassen sich jedoch alle auf die vorher angeführten einfachern Beispiele zurückführen.

Von der Analyse unorganischer Stoffe.

Zu den unorganischen Stoffen rechne ich hier solche, welche nicht von lebenden Körpern, d. h. Pflanzen oder Thieren, gebildet werden, oder welche nicht durch deren Zerstörung in Feuer, durch Verwesung oder durch die Wirkung von Säuren, Alkalien u. m. a. hervorgebracht worden sind; ich verstehe damit eigentlich sogenannte Fossilien, Mineralwasser und künstliche Produkte von Körpern, die keinen organischen Ursprung haben.

Die chemische Analyse setzt die Kenntnisse, die Beurtheilungskraft und die Genauigkeit des Chemikers zugleich auf die Probe. Er muſs dabei bestimmen, sowohl welche die Stoffe sind, die der Körper enthält, den er untersuchen will, als das quantitative Verhältniſs, welches sie unter einander haben. Die Analyse ist also von zweierlei Art, qualitativ und quantitativ, von welchen die erstere immer in einem eigenen Versuche der letzteren vorgehen muſs, weil es unmöglich ist, zu dem Verfahren, nach welchem das quantitative Verhältniſs am besten bestimmt werden kann, einen Plan zu machen, ehe man weiſs, welche Bestandtheile der Körper enthält.

Die Gegenstände analytischer Untersuchungen können sich in verschiedenen Aggregationsformen befinden, d. h. feste, flüssige und luftförmige Körper sein; die analytische Methode wird für eine jede dieser Formen verschieden.

1. Die Analyse fester Körper.

Der erste Moment der Analyse eines jeden festen Körpers soll angeben, wie viel Wasser, oder, bei gelinder Erhitzung, flüchtige Theile er enthalten kann. Die meisten Mineralien schlieſsen eine geringe Menge Wasser in sich ein, welche ihrer Zusammensetzung öfters nicht gehört, aber womit sie, durch das von der Oberfläche der Erde eindringende Wasser, ihre Zwischenräume gefüllt haben. Man findet deswegen immer, daſs der frische Bruch eines Gesteins im ersten Augenblick seiner Abson-

derung naſs ist. Verschiedene krystallisirte Mineralien enthalten wirkliches Krystallwasser, andere, im Gegentheil, bloſses Decrepitationswasser, und zerknistern mit Heftigkeit, wenn sie schnell erhitzt werden; poröse, erdförmige oder weiche Mineralien enthalten immer sehr viel Wasser, welches nur hygroscopisch und aus derselben Ursache und nach denselben Gesetzen eingesogen ist, die ich bereits im ersten Theile, bei der Kraft der Kohle, Luft und Wasser zu absorbiren, erwähnt habe. Wird die Menge des Wassers nicht bestimmt, so verschwindet es während der Analyse, und giebt einen Verlust, dessen Ursache man dann nicht angeben kann.

Ein Fossil kann auſser Wasser andere flüchtige Stoffe, gewöhnlich Kohlensäure, bisweilen Fluſsspathsäure oder Salzsäure, und dann und wann arsenichte Säure oder überschüssigen Sauerstoff enthalten; oder es kann sich noch mehr oxydiren lassen. In allen diesen Fällen muſs das Mineral in einer mit tubulirter Vorlage versehenen Retorte geglüht werden, aus deren Röhrenöffnung man eine gläserne Röhre in einen dienlichen Apparat leitet, um die gasförmigen Stoffe aufzusammeln. Man bedient sich zu diesen Versuchen am besten kleiner Retorten von ächtem Porzellan, die eine hinreichend hohe Temperatur vertragen können; aber in Ermangelung dieser, kann man kleine gläserne Retorten anwenden, welche man, wenn der Versuch in gelinder Hitze, z. B. in der Flamme einer Weingeistlampe, gemacht wird, selbst am besten vor der Glasblaserlampe, aus einem weniger leichtflüssigen Glase bläst.

Man wägt zuerst die Retorte, und wenn diese auf der Waage in Gleichgewicht steht, legt man den zur Untersuchung bestimmten Körper, nach den Umständen ganz oder zerstoſsen, hinein, und wägt ihn in der Retorte. Man weicht dadurch bei seinem Einlegen dem Verlust aus, welcher sonst mit voller Sicherheit nicht vermieden werden konnte, wenn das Pulver zuerst gewogen und dann in die Retorte gelegt würde. Der Hals der Retorte wird jetzt mit der Vorlage, mittelst einer biegsamen Röhre

von Cautschuk, am liebsten ohne Fuge, z. B. eine solche, die man beim Abschneiden einer gewöhnlichen Cautschuksflasche erhält, zusammengeheftet. Nur auf diese Art kann man verhüten, daſs von Pfropfen oder von Lutum herrührendes Wasser in die Vorlage kommt. Man legt die Kugel der Retorte in einen kleinen Tiegel ein, umgiebt sie mit Sand und erhitzt sie darauf allmählig bis zum Glühen. Retorten von Porzellan werden unmittelbar zwischen Kohlen in kleinen Zugöfen erhitzt. Wenn die Masse in der Retorte glüht, kann man das Feuer aufhören lassen, wenn sich keine Gasentwickelung eingestellt hat, in welchem Fall die Feuerung fortgesetzt wird, so lange das Gas sich entwickelt. Nachdem der Apparat abgekühlt ist, findet man gewöhnlich in dem Halse der Retorte ein Wenig Wasser, welches mit einem am Ende eines Eisendraths befestigten Löschpapier, oder auf die Art herausgeschafft werden kann, daſs die Retorte wieder erwärmt wird und man eine gläserne Röhre in den Hals der Retorte einführt, und durch diese Röhre die Luft an sich saugt, wobei das Wasser nach wenigen Augenblicken abdampft. Dieses ist auſserdem eine Vorsichtsmaſsregel, die man mit der Retorte beobachten muſs, ehe sie zum Versuche angewandt wird, um alle Feuchtigkeit daraus zu entfernen. Die Retorte wird mit ihrem Inhalt gewogen, und was sie weniger wiegt als vorher, ist Glühverlust.

Verschiedene Mineralien, z. B. Glimmer, Pyroxèn u. m. a., geben einige wenige Tropfen eines sauren Wassers, worin die Säure Fluſsspathsäure ist, welches man theils durch die Kieselerde, welche der Tropfen nach dem Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Glase zurückläſst, theils durch die gelbe Farbe, welche die Säure dem Fernambuckpapier mittheilt, erkennt. Bisweilen ist die Säure in diesem Wasser Fluſs-Boraxsäure, sie giebt dann keine Zeichen einer Aetzung des Glases, und das Fernambuckpapier wird an der Stelle, wo es von der sauren Flüssigkeit getroffen wird, erst gelb, aber nach dem Trocknen weiſs. Es versteht sich von selbst, daſs wenn irgend ein anderer Stoff als Wasser zugleich überdestillirt, dieser

auch nach den Regeln, die ich angeben werde, untersucht werden muſs.

Der zweite Moment der Analyse ist, den festen Körper in den aufgelösten Zustand zu versetzen. Dieses kann geschehen, entweder unmittelbar durch Auflösung in einer Säure, oder, wenn der Stoff nicht davon angegriffen wird, nach vorhergegangenem Glühen mit einem Alkali, wodurch die vorher unauflösliche Verbindung zerstört wird und seine Bestandtheile die Eigenschaft, von Säuren aufgenommen zu werden, wiedererhalten.

Man bedient sich zur Auflösung theils der Salzsäure, theils eines Gemenges von Salpetersäure und Salzsäure *); letzteres wird besonders angewandt, wenn der zur Untersuchung bestimmte Körper Stoffe enthält, die zu ihrer Auflösung oxydirt werden müssen. Diejenigen Stoffe, welche durch wiederholte Digestionen von den Säuren nicht aufgelöst werden können, sind entweder Kieselerde, oder beigemischte Theile eines fremden, in Säuren unauflöslichen, mehr zusammengesetzten Stoffes.

Der Stoff, den man zur Untersuchung bestimmt hat, wird fein gepulvert. Die gehörige Zersetzung hängt oft

*) Diese Auflösungen geschehen in Glaskolben, bei einer allmählig bis zum Kochen erhöheten Wärme. Der Glaskolben wird in einer Sandkapelle so auf die Neige gestellt, daſs er einen etwas kleineren Winkel als 45° gegen die Fläche der Kapelle macht, wodurch Verlust durch Aufbrausen oder Spritzen gänzlich vermieden wird. Je schwerflüssiger, je kieselhaltiger und je weniger bleioxydhaltiger das Glas ist, um so besser. Es ist mir sonst häufig begegnet, daſs das Glas in Digestion von den Säuren zerlegt wird, und ich weiſs keine bessere Art das Glas vorher zu prüfen, als Schwefelsäure oder concentrirte Salpetersäure einige Stunden darin zu kochen, und wenn man das Glas darauf nach dem Waschen weniger klar findet, so ist es sehr angegriffen, oder wenn es, so lange es naſs ist, klar bleibt, aber bei dem Trocknen, da, wo die Säure stand, unklar wird, so ist es weniger angegriffen, aber auf jeden Fall zu diesen Zwecken untauglich. Am besten ist es, wenn man sich des Königswassers nicht bedient, die Auflösung in einem mit eingebogenem Deckel versehenen Platinatiegel vorzunehmen.

gänzlich hievon ab. Härtere Stoffe, z. B. Mineralien, werden in Papier eingewickelt und auf einem Ambofs mit einem Hammer zerstückelt. Die erhaltenen Stücke werden in Mörsern von Calcedon oder Feuerstein gepulvert, und das Pulver darauf noch einmal auf einer Platte mit Läufer von derselben Steinart gerieben und geschlämmt. In Ermangelung von Mörser und Platte von Calcedon kann man sich solcher von Porphyr bedienen; aber diese Steinart ist minder fest und mischt leicht abgenutzte Theile dem feingeriebenen Pulver bei. Die allgemeine Vorschrift ist, den Stein vor oder nach dem Pulvern zu wiegen, und von der erhaltenen Vermehrung zu beurtheilen, was er vom Mörser genommen hat; aber diese Vorschrift, so einfach sie zu sein scheint, ist ganz unmöglich zu bewerkstelligen; denn wenn man auch, um das Stäuben zu verhüten, das Steinpulver unter Wasser reibt, so hat es seine beinahe unüberwindliche Schwierigkeiten, alles mit einer solchen Vollkommenheit zum Wiegen aufzusammeln, dafs man von dieser Genauigkeit einigen Nutzen haben könnte. Es wäre wohl leichter, vor und nach dem Pulvern den Mörser zu wiegen, und die Vermehrung des Gepulverten an Gewicht durch die Abnutzung des Mörsers zu berechnen; aber dieses ist selten von solcher Wichtigkeit, dafs etwas Wesentliches dadurch gewonnen wird.

Man erhitzt das Pulver in einem gewogenen Platinatiegel bis zum Glühen, um die hygroscopische Feuchtigkeit zu entfernen und den Staub zu zerstören, welcher letztere während des lange fortgesetzten Pulverns aus den Kleidern gesammelt wird, und wiegt es darauf in einer gläsernen Schale, ehe es noch Zeit gehabt hat, von hygroscopischem Wasser, welches alle pulverförmige Körper allmählig anziehen, sein Gewicht zu vermehren. Dabei ist auch zu erinnern, bei allem Wiegen den Körper, der gewogen werden soll, nicht aus einem kälteren Zimmer in ein wärmeres zu bringen, in welchem Fall es von Feuchtigkeit sogleich schwerer wird. Man übersieht leicht solche kleine Umstände, aber bei einer genauen Analyse

ist es nöthig, sie mit der gröfsten Aufmerksamkeit zu beobachten.

Die zur Untersuchung vorfallenden Stoffe sind Verbindungen oxydirter oder brennbarer Körper. Ich werde die Analyse der oxydirten Körper erst erwähnen, weil die brennbaren, um getrennt werden zu können, durch die analytische Operation oxydirt werden müssen. Die in Säuren auflöslichen Stoffe werden in den Gefäfsen, worin sie aufgelöst werden sollen, abgewogen, weil das Hinbringen eines trockenen Pulvers aus dem einen Gefäfse ins andere selten ohne Verlust möglich ist. Sie werden darauf mit der Säure übergossen. Einige Stoffe, die sich vor dem Glühen in Säuren leicht auflösen lassen, verlieren bei dem Glühen diese Eigenschaft, z. B. die meisten wasserhaltigen Bi- und Trisilicate von Kalk- und Thonerde; von diesen wendet man zur Bestimmung des Wassergehalts einen eigenen Theil, und einen anderen zur Auflösung in Säure an.

Das Glühen der in Säure unauflöslichen Stoffe geht folgendermafsen zu: Das feingeriebene Steinpulver wird in einem Tiegel von Platina mit feingeriebenem basischen kohlensauren Kali, wobei man sich einer an den Enden abgerundeten gläsernen Röhre bedienen kann, vermischt, und, nachdem die Mischung gehörig geschehen (wozu eine ziemlich lange Zeit nöthig ist), streicht man die gläserne Röhre in einer kleinen Menge gepulvertem kohlensauren Kali, welche darauf in den Tiegel gelegt wird, ab. Verschiedene Körper erfordern verschiedene Quantitäten Alkali; man nimmt gewöhnlich das 3 bis 5fache des Gewichts des Steinpulvers. Man setzt die trockene Masse, in den mit seinem Deckel versehenen Platinatiegel, einer Anfangs gelinden Hitze aus, die nachher bis zum Schmelzen der Masse geht, falls sie geschmolzen werden kann. Wenn man sie zu schnell schmelzt, so geräth sie durch das Entweichen des kohlensauren Gases in Kochen, es spritzen Theile davon umher, und gehen zwischen dem Deckel und dem Tiegel heraus. Die Probe mufs dann

wie-

wiederholt werden. Ein stundenlanges Glühen ist öfters mehr als hinreichend.

Mehrere Mineralien lassen sich vom kohlensauren Alkali nicht zerlegen, sondern können nur durch Glühen mit kaustischem Alkali aufgeschlossen werden. Hierher gehören alle diejenigen, welche Zirkonerde, Tantalsäure oder Zinnoxyd enthalten, und sie sind um so schwerer zu zerlegen, je mehr sie von diesen Stoffen enthalten. In diesem Fall mufs man einen Tiegel von Silber anwenden; das gewogene Steinpulver wird zuerst eingelegt und dann mit dem 4 bis 6fachen seines Gewichts Kalihydrat gemischt. Diese Operation erfordert viele Vorsicht, weil das Kalihydrat leicht schmilzt und das Verjagen des Wassers ein heftiges Kochen und Umherspritzen verursacht, wodurch Theile der geschmolzenen Masse leicht herausgeworfen werden können. Der Tiegel mufs daher tief und mit einem nach innen zu convexgebogenen Deckel bedeckt sein. Das Glühen geschieht am besten über einer mit zirkelförmigem Dochte und mit einer kurzen Esse von Eisenblech versehenen Weingeistlampe, weil diese Vorrichtung eine hinreichende Hitze giebt, die besser regiert werden kann, und man braucht nicht zu befürchten, dafs in einer zu hohen Temperatur der Tiegel schmilzt. Nachdem das Kochen aufgehört hat, wird die Hitze bis zum Glühen erhöht, womit man wenigstens eine Stunde fortfährt.

Nach beendigtem Glühen wird der Tiegel abgekühlt und die Masse in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Dieses wird auf die Art am besten bewerkstelligt, dafs man die Masse aus dem Tiegel herausnimmt, welches, wenn man sich des kohlensauren Kali's bedient hat, sehr leicht geht. Man kehrt den Tiegel über einem passenden gläsernen Gefäfse um, und durch wiederholtes gelindes Zusammendrücken der Oeffnung des Tiegels, welches jedoch die Federkraft des Metalls nicht übersteigen darf, löst sich die Masse bald ab und fällt ins Glas. Das noch im Tiegel festsitzende wird mit verdünnter Salzsäure abgelöst und zu der im Glase befindlichen Salzmasse gegossen. Sie wird hier mit Wasser übergossen und das Gefäfs mit ei-

nem nach innen zu gebogenen, dem Uhrglase ähnlichen Glase bedeckt. Es wird Salzsäure zugesetzt, so lange noch etwas unaufgelöst ist, und wenn alles Aufbrausen aufgehört hat, wird das Gefäfs in gelinde Wärme gebracht, um alle Kohlensäure zu entfernen, weil das von seinem Entweichen während des Abdampfens verursachte Umherspritzen immer Verlust mit sich führt. Ist die Zersetzung vollkommen gewesen, so ist die Auflösung klar und es bleibt nichts unaufgelöst zurück, oder wenn etwas unaufgelöstes sich in der Flüssigkeit befindet, so bildet es leichte Flocken, die einem eben niedergeschlagenen Stoffe ähneln. Ist im Gegentheil noch ein Theil des Minerals unzersetzt, so liegt es schwer am Boden, und wenn man mit einem gläsernen Stabe darin umrührt, so fühlt es sich wie feiner Sand an. Es ist dann am besten, den Versuch mit einer neuen Portion zu wiederholen. Die gewöhnliche Ursache hiervon ist Mangel an Sorgfalt beim Schlämmen, wodurch weniger feine Theile eingemengt gewesen waren.

Wenn das Glühen mit kaustischem Kali geschieht, so kann die Masse nicht aus dem Tiegel genommen werden. Man reinigt dann die äufsere Seite des Tiegels und stellt ihn in eine Schale von ächtem Porzellan, damit die durch die Effervescenz umhergeworfenen Theile abgespült und zur Auflösung gesammelt werden können. Man setzt einen Ueberschufs von Salzsäure zu, bis die Masse zur klaren Flüssigkeit völlig aufgelöst ist. Dasjenige, was von der Säure nicht aufgelöst wird, ist gewöhnlich noch unzerlegtes Steinpulver, welches man einem neuen Glühen unterwerfen mufs, bis endlich keine in der Säure unauflösliche Theile zurückbleiben. Thonhaltige krystallisirte Fossilien geben oft nach 3 bis 4 Mal wiederholten Glühungen unaufgeschlossene Rückstände, die man aufs Neue glühen mufs.

(Wegen der Schwierigkeit, womit die Zersetzung dieser Mineralien verknüpft ist, schlug Chenevix vor, sie mit dem 3 bis 4 fachen ihres Gewichts gebrannten Borax zu schmelzen, wovon sie in der Weifsglühhitze meistentheils zum klaren Glase aufgelöst werden. Dieses hat

den Vortheil, daſs die Operation in einem Platinatiegel geschehen kann, wobei man einen beliebigen Grad von Hitze anwenden darf; aber es hat den Nachtheil, daſs wenn man die Masse in Salzsäure auflöst, die Boraxsäure unauflöslich wird und sich nicht auflöst, so lange die oben befindliche Flüssigkeit sauer ist. Diese Masse fordert daher zu seiner Auflösung eine groſse Menge Wasser, und wenn nachher Erden und Metalloxyde daraus niedergeschlagen werden, so ist man nicht sicher, daſs nicht etwas Boraxsäure sich im Niederschlage befindet, weshalb das Gewicht desselben höher ausfällt, als es sein sollte. Ich kann also diese analytische Methode für quantitative Untersuchungen nicht empfehlen.)

Nachdem nun die mit Alkali geglühte Steinmasse in Salzsäure völlig aufgelöst wurde, ist man sicher, daſs die Bestandtheile des Fossils getrennt sind. Man muſs nun untersuchen: *a)* welche sie sind, und *b)* in welchen Quantitäten sie sich darin befinden.

Qualitative Untersuchung.

Bei der qualitativen Untersuchung muſs man im Fossil alle die Stoffe suchen, welche man darin zu vermuthen Anlaſs hat, und Beweise darlegen, daſs sich keine andere darin befinden. Man thut daher am besten, einen bestimmten Theil des zu untersuchenden Körpers dazu anzuwenden, welchen man nicht mit so groſser Genauigkeit zu wiegen braucht.

A. Zum Abscheiden der Kieselerde wendet man in der qualitativen und quantitativen Probe ein gleiches Verfahren an. Die erhaltene Auflösung wird in einer mit Papier bedeckten Schale bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft. Man bedient sich am liebsten der Platinaschalen, oder, in Ermangelung dieser, der Schalen von ächtem Porzellan. Ist die Auflösung in Königswasser geschehen, oder enthält ein Mineral einen Stoff, der Chlor entwickeln kann, z. B. Mangan, Cerium u. a., so darf man die Auflösung nicht in Platinagefäſsen abdampfen, weil das Metall davon angegriffen und das Resultat der

Analyse zerstört wird, sondern man bedient sich dann des Porzellans. Man mufs sich nie des Glases bedienen, weil dieses niemals von so guter Qualität erhalten werden kann, dafs es nicht gegen das Ende der Abdampfung zerlegt zu werden anfängt. Die Hitze darf nicht so stark sein, dafs die Flüssigkeit in Kochen kommt, denn die auf das übergelegte Papier hinaufgesprützten Theile gehen verloren. Gegen das Ende der Operation thut man am besten, die erstarrende Masse umzurühren, bis sie völlig trocken ist und nicht mehr nach Salzsäure riecht, weil, ohne diese Vorsicht, sich beim Zugiefsen von Wasser ein Theil der Kieselerde wieder auflöst. Wenn die Masse eingetrocknet ist, so haben oft Eisenoxyd, Thonerde und Talkerde ihre Säure verloren, und sie würden beim Uebergiefsen mit Wasser unaufgelöst bleiben, wenn man diese Säure nicht ersetzte. Man durchfeuchtet daher die trockene Masse mit concentrirter Salzsäure, bedeckt das Gefäfs mit einer Glasscheibe und läfst es so eine oder ein Paar Stunden stehen, worauf es mit Wasser versetzt und die Auflösung filtrirt wird. Das auf dem Filtrum Zurückbleibende ist Kieselerde. Ist man genöthigt gewesen, kaustisches Alkali im Silbertiegel anzuwenden, so enthält die so erhaltene Kieselerde salzsaures Silberoxyd, welches, nachdem die Kieselerde mit Wasser ausgewaschen worden ist, durch Waschen mit kaustischem Ammoniak, welches das Silbersalz auflöst, ausgezogen wird.

Dafs es Kieselerde und nichts anderes sei, ergiebt sich aus Folgendem: Sie mufs weifs sein, bei dem Glühen noch weifser werden und eine leichte erdige Masse bilden. Mit concentrirter Salzsäure digerirt, mufs diese nichts auflösen und nicht davon gefärbt werden. Auf Kohle vor dem Löthrohr mit einem gleichen Gewicht Natron geschmolzen, mufs sie ein klares, farbenloses Glas geben; und vor dem Glühen mit einer hinreichenden Quantität kohlensaurem Natron gekocht, mufs sie, nach Pfaffs Versuchen, zur farbenlosen Flüssigkeit, die in der Abkühlung gelatinirt, vollkommen aufgelöst werden. Alle davon abweichenden Verhältnisse zeigen eine fremde Beimischung an und er-

fordern, daſs die Kieselerde, gleich dem Steinpulver, mit Alkali aufs Neue behandelt wird, um zum Abscheiden der fremden Stoffe wieder aufgelöst zu werden.

B. Die filtrirte Auflösung enthält jetzt die übrigen Bestandtheile in Form salzsaurer Salze aufgelöst. Um auszumitteln, welche sie sind, fängt man an, kaustisches Ammoniak zuzusetzen, bis die Flüssigkeit schwach nach Ammoniak riecht. Ein Ueberschuſs dieses Alkali's ist dabei nothwendig, weil sonst der Niederschlag basische salzsaure Salze enthält, die sich während des Waschens öfters im Waschwasser aufzulösen anfangen, und dadurch irre leiten. Ein groſser Ueberschuſs darf, im Gegentheil, nicht zugesetzt werden, weil er ein Wenig Thonerde auflöst. Das Ammoniak scheidet alle schwächere Basen als dieses Alkali ab, und läſst nur Baryt-, Strontian-, Kalk- und Talkerde und einen Theil Manganoxydul in der Flüssigkeit zurück. Hatte man versäumt, das Eisen im Zustande von Eisenoxyd zu bringen, so bleibt auch ein Theil Eisenoxydul in der Auflösung. Hat die Flüssigkeit Zink, Nickel, Kupfer oder Kobalt enthalten, so bleibt der gröſste Theil dieser Oxyde in dem überschüssigen Ammoniak aufgelöst.

C. Das Ammoniak schlägt die eigentlichen Erden und Metalloxyde nieder. Man läſst den Niederschlag in einem Gefäſse, welches, um die Einwirkung der Kohlensäure zu verhindern, wodurch kohlensaure Kalkerde niedergeschlagen werden würde, mit einer geschliffenen Glasscheibe luftdicht bedeckt werden kann, zum Niederfallen stehen. Die Flüssigkeit wird so schnell wie möglich filtrirt und der Niederschlag wird auf dem Filtrum mit kochendem Wasser gewaschen. Nachdem man zu filtriren angefangen hat, darf der Operator diese Arbeit nicht eher verlassen, bis der Niederschlag anfängt sich dem völligen Auswaschen zu nähern, wenn man anders einer Einmischung von kohlensaurer Kalkerde entgehen will.

D. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Hydrothionalkali auf einen möglichen Metallgehalt geprüft. Entsteht ein Niederschlag, so

wird das Niedergeschlagene vor dem Löthrohr untersucht, welches die besten und leichtesten Kennzeichen für unorganische Körper abgiebt. Bei einem jeden Metalloxyde habe ich angeführt, welche Erscheinungen es bei den Löthrohrsversuchen hervorbringt, und ich verweise übrigens auf meine Abhandlung über die Anwendung des Löthrohrs *). — Einige Tropfen eines schwefelsauren Salzes geben zu erkennen, ob Baryt oder Strontianerde anwesend ist. Kleesaures Ammoniak schlägt Kalkerde nieder, und nachdem diese abgeschieden ist, wird phosphorsaures Natron zugesetzt, welches die Gegenwart der Talkerde anzeigt.

E. Der Niederschlag mit Ammoniak (von *C*) wird mit einer Lauge von kaustischem Kali behandelt, womit er in einem Gefäſse von Glas, Silber oder Platina erwärmt wird. Das Kali löst Thonerde und Beryllerde auf. Die Auflösung wird vom Unaufgelösten abfiltrirt. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure gesättigt, wovon so viel zugesetzt wird, daſs sich die zuerst niedergeschlagene Erde wieder aufgelöst hat, worauf die Flüssigkeit mit überschüssig zugesetztem kohlensauren Ammoniak niedergeschlagen wird. Es fällt dabei die Thonerde nieder, aber der Ueberschuſs von kohlensaurem Ammoniak löst die Beryllerde auf, und wenn die Flüssigkeit filtrirt und, so lange sie nach Ammoniak riecht, gekocht wird, so scheidet sich die Beryllerde aus, die Flüssigkeit wird milchicht und setzt, wenn das Kochen aufhört, ein voluminöses, weiſses Pulver ab. Wird kohlensaures Ammoniak in sehr groſsem Ueberschuſs zugesetzt, so löst sich ein kleiner Theil Thonerde auf, die oft nach sehr langem Kochen die Flüssigkeit trübt, aber sie unterscheidet sich von der Beryllerde, theils durch ein anderes Ansehen und theils dadurch, daſs, wenn ein Wenig kohlensaures Ammoniak zugesetzt wird, sich die Beryllerde nach Verlauf von einer oder ein Paar Stunden auflöst, da die Thonerde hingegen unverändert bleibt.

Aus dem von kaustischem Kali Unaufgelösten zieht

*) Von der Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie; übersetzt von H. Rose. Nürnberg, 1821.

kohlensaures Ammoniak Yttererde, Zirkonerde, Ceroxydul, Ceroxyd und Uranoxyd, die 3 ersten farbenlos, und die 2 letzten mit einer gelben Farbe aus.

Das in kohlensaurem Ammoniak nicht Aufgelöste wird von Salzsäure aufgelöst. Wenn etwas dabei unaufgelöst zurückbleibt, so ist es Kieselerde, Titansäure oder Tantalsäure, worüber das Löthrohr entscheidet.

Das Aufgelöste ist selten etwas anderes als ein Gemenge von Eisenoxyd und Manganoxydul. Die Auflösung wird vollkommen, oder am liebsten so mit kaustischem Ammoniak neutralisirt, daſs nach einer kurzen kalten Maceration Eisenoxyd am Boden niedergeschlagen liegt, während die Flüssigkeit noch die gelbe Farbe behält, worauf das übrige Eisenoxyd durch ein neutrales, bernsteinsaures Salz mit alkalischer Basis niedergeschlagen wird. Das Manganoxyd wird darauf während des Kochens mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen. — Kommt Thonerde und Talkerde in dem zu prüfenden Stoffe zusammen vor, so enthält der letztere Niederschlag auch Talkerde, welche vom Ammoniak mit der Thonerde niedergeschlagen wurde. In diesem Fall werden sie durch Hydrothionammoniak getrennt, welches das Manganoxydul mit einer blassen, ziegelrothen Farbe (oder mit dunkeler Farbe, falls die Flüssigkeit, so wie es oft geschieht, noch Spuren von Eisen enthielt) niederschlägt. Die Talkerde wird dann durch Zusatz von phosphorsaurem Natron und kaustischem Ammoniak entdeckt, wobei phosphorsaurer Ammoniaktalk niedergeschlagen wird.

In dem Falle, daſs man die Anwesenheit eines Alkali vermuthet, wird der gepulverte Stoff mit dem 5 bis 6fachen seines Gewichts kohlensaurer Baryterde gemischt, und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden stark geglüht, worauf die Masse in Salzsäure aufgelöst wird, und nachdem die Kieselerde auf die oben angeführte Art abgeschieden ist, wird die Baryterde mit Schwefelsäure gefällt. Die übrigen aufgelösten Stoffe werden durch basisches kohlensaures Ammoniak abgeschieden; die Niederschläge können gemischt und auf demselben Filtrum gesammelt und gewaschen werden.

Das Durchgegangene wird abgedampft, und wenn es zu einem geringeren Volumen eingeengt worden ist, wird es mit ein Wenig kleesaurem Ammoniak versetzt, um einen Theil Kalkerde, der sich noch in der Flüssigkeit befinden kann, niederzuschlagen. Es wird darauf filtrirt, zur Trockne abgedampft und die Salzmasse zum Verjagen des Ammoniaksalzes erhitzt. Wenn sich ein Rückstand findet, so ist dieser ein saures schwefelsaures Salz mit alkalischer Basis. Bei der quantitativen Analyse werde ich nicht allein erwähnen, wie die Art des im Salze befindlichen Alkali ausgemittelt wird, sondern auch, wie man Alkali von Talkerde unterscheidet, welche letztere bei dieser Gelegenheit als schwefelsaure Talkerde zurückbleibt, wenn die Probe diese Erde enthielt. Eine andere Art, die weniger Umstände fordert, ist folgende: Man mischt 1 Theil geschlämmtes Steinpulver mit $2\frac{1}{2}$ Th. geschlämmtem Flufsspath, und nachdem die Mischung vollständig geschehen ist, wird sie in einen Platinatiegel gelegt und mit so viel Schwefelsäure versetzt, dafs die Masse damit gerade zu einem Teige gebildet wird, worauf man sie gelinde erhitzt. Es entweicht kieselhaltige Flufsspathsäure, und nachdem der Ueberschufs von Schwefelsäure verjagt ist, können die in Wasser auflöslichen Salze vom Gypse ausgezogen und das Alkali nach gegebenen Vorschriften abgeschieden werden. Wenn man Veranlassung hat, fremde Einmischungen von Flufsspath zu befürchten, so destillirt man sich erst in Platinagefäfsen wasserhaltige Flufsspathsäure und wendet diese an, wobei man besser sieht, ob irgend ein Theil des Minerals unzersetzt ist, wenn die rückständige, zur Trockne abgedampfte Masse in Salzsäure aufgelöst wird, worauf man das Unaufgelöste mit neuer Flufsspathsäure behandelt. Nachdem alles aufgelöst ist, wird Schwefelsäure zugesetzt, die Masse wird abgedampft und gelinde geglüht, um alle Flufsspathsäure zu verjagen, welches besonders nöthig ist, wenn die Probe Kalk enthält.

Die Gewohnheit, diese Stoffe zu sehen und zu behandeln, erleichtert die Untersuchung sehr, aber sie giebt oft den älteren Chemikern ein Vertrauen zu ihrem Auge,

welches bewirkt, daſs sie oft Untersuchungen versäumen, die ihre Beurtheilung geändert haben würden, und dieser Umstand macht, daſs der jüngere Chemiker öfters die qualitative Analyse vortrefflich macht, obgleich er aus mangelnden Handgriffen in der quantitativen fehlen kann; da es im Gegentheil bisweilen geschah, daſs die gröſsten Meister, aus zu vielem Vertrauen zu gewissen, weniger entscheidenden Kennzeichen und aus der mit den Jahren zunehmenden Trägheit eine Untersuchung vorzunehmen, die vielleicht doch nicht mehr als dasjenige, was man vorher vermuthet hatte, bestätigen würde, in ihren qualitativen Bestimmungen bedeutende Miſsgriffe begangen haben. Ich kann also nicht genug empfehlen, daſs die qualitative Untersuchung mit aller Umständlichkeit gemacht werde; und auſserdem, daſs sie zu einer guten Arbeit beiträgt, kann sie vielleicht dann und wann das Vergnügen gewähren, vorher unbekannte Stoffe oder Verbindungen zu entdecken.

Die qualitative Untersuchung der Verbindungen brennbarer Körper, z. B. Schwefelmetalle, Arsenikmetalle u. a., geschieht am besten auf dem trockenen Wege vor dem Löthrohr, nach den von mir in der erwähnten Abhandlung ausführlich angeführten Regeln; ich verweise also, um hier aller Weitläuftigkeit auszuweichen, auf diese hin. Will man im Gegentheil die Probe auch auf dem nassen Wege anstellen, so werden sie in Königswasser aufgelöst, und dadurch in Salze verwandelt, in welchen die Eigenschaft der metallischen Säuren, durch Alkalien sich von verschiedenen Oxyden nicht völlig abzuscheiden, die qualitative Probe oft so erschweren, daſs man ohne Beihülfe des Löthrohrs bedeutenden Irrthümern ausgesetzt werden würde.

Von den Stoffen, die in brennbarer Form zur Untersuchung vorkommen, geben einige Verbindungen mit Sauerstoff, die von Königswasser nicht aufgelöst werden, oder die sich nur unvollkommen davon auflösen lassen. Schwefelblei giebt schwefelsaures Bleioxyd, Silber, salzsaures Silberoxyd und Zinn setzt unauflösliches Zinnoxyd ab, wovon beinahe nichts aufgelöst wird, wenn das Auflösungsmittel nur Salpetersäure ist. Auf gleiche Art bleiben Mo-

lybdänsäure und Wolframsäure unaufgelöst, wenn die Schwefelverbindungen dieser Metalle mit Königswasser behandelt werden.

Aus der concentrirten sauren Auflösung werden von zugegossenem Wasser Antimon und Wismuthoxyd nebst verschiedenen Metallsalzen, z. B. selensaures und schwefelsaures Silberoxyd und Bleioxyd, niedergeschlagen. Ammoniak schlägt die meisten Metalloxyde nieder und hält, aufser den metallischen Säuren, die Oxyde von Silber, Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink und Cadmium in der Auflösung zurück. Kohlensaures Ammoniak, im Gegentheil, hält in der Auflösung zugleich mit den ebenerwähnten Oxyden (aufser dem Cadmiumoxyd) auch Uranoxyd und die Ceroxyde zurück. Kaustisches Kali löst sowohl die Oxyde von Zink, Blei und Zinn, als die Metallsäuren auf. Von kohlensauren, feuerfesten Alkalien werden so viele Metalloxyde in geringer Quantität aufgelöst, dafs nicht viel daraus geschlossen werden kann. — Metallisches Eisen schlägt Arsenik, Selenium, Antimon, Zinn, Wismuth, Blei, Kupfer und die edelen Metalle, mit Ausnahme von Silber und Quecksilber, auf welche es nur langsam wirkt, nieder. Von Zink werden alle diese und dabei Cadmium, welches nicht von Eisen gefällt wird, niedergeschlagen. Titanhaltige Auflösungen nehmen in verschlossenen Gefäfsen, wenn man Zink hineinlegt, nach einiger Zeit eine Purpurfarbe, und wolframhaltige eine hellblaue Farbe an. Hydrothionalkali schlägt alle Metalle, deren mit der Säure verbundenes Oxyd auf irgend eine Art Salzbasis ist, nieder; aber es löst alle die Oxyde auf, welche auf irgend eine Art die Rolle von Säuren spielen können, d. i. von Selenium, Arsenik, Molybdän, Wolfram, Antimon, Tellur, Zinn, Gold, Platina und Rhodium. Es nimmt indessen doch das grüne Chromoxydul, Titansäure, Tantalsäure oder Kieselerde nicht auf, die also durch Hydrothionalkali von den Oxyden anderer elektronegativer Metalle abgeschieden werden können.

Nicht selten werden Salze oder salzartige Fossilien Gegenstände unserer Untersuchung, und diese fordern

eine andere Behandlung, wenn man die Natur der darin enthaltenen Säure entdecken will. Ich werde deswegen mit einigen Worten der Art, die Säuren zu entdecken und zu erkennen, welche von einem ganz unorganischen Ursprunge sind, erwähnen.

Schwefelsaure Salze mit alkalischer Basis werden daran erkannt, daſs sie auf Kohle vor dem Löthrohr entweder zu Hepar reducirt werden, wobei die Gegenwart des Schwefels nach Smithson am bequemsten dadurch entdeckt wird, daſs man auf blankes Silber einen Tropfen Wasser setzt, und die angeblasene Probe damit in Berührung bringt, wobei das Silber nach einer Weile vom Schwefel schwärzlich oder gelblich anläuft; oder wenn ein Metalloxyd Basis derselben ist, stoſsen sie Dämpfe von schweflichter Säure aus. Ist das Salz in Salzsäure auflöslich, so wird die Schwefelsäure durch Niederschlagen mit salzsaurem Baryt abgeschieden; ist es im Gegentheil in Wasser oder Säuren unauflöslich, so glüht man es zuerst mit Alkali, und laugt es darauf mit Wasser aus, worauf die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt und mit Barytsalz niedergeschlagen wird. Der schwefelsaure Baryt wird von anderen schwerauflöslichen Barytsalzen dadurch abgeschieden, daſs diese in Säuren aufgelöst werden, wobei die schwefelsaure Baryterde unaufgelöst zurückbleibt. Phosphorsaure Salze kann man so erkennen, daſs sie in Wasser oder Säuren aufgelöst werden, und daſs aus dieser Auflösung die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen wird. Das phosphorsaure Bleioxyd wird durch Schmelzen auf Kohle vor dem Löthrohr nicht reducirt, und giebt nach dem Abkühlen eine unklare, hellgraue Perle, die im Augenblick der Erstarrung durch eine anfangende Krystallisation Fazetten annimmt. Vor dem Löthrohr mit Boraxsäure und einem kleinen Stück feinen Eisendrath geschmolzen, bekommt man davon eine kleine Kugel geschmolzenes Phosphoreisen. Salzsaure Salze lassen sich durch die Niederschläge, welche sie mit Blei- und Silbersalzen geben, erkennen. Fluſsspathsaure werden beinahe immer von concentrirter

Salzsäure aufgelöst und werden durch Glühen mit Alkali nicht zersetzt; aber durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird die Flufssäure ausgetrieben und an ihrer Aetzung auf Glas erkannt. Man mischt das Salz und die Schwefelsäure in einem Gefäfse von Blei oder Platina zusammen, und bedeckt es mit einem mit Wachs überschmolzenen Glase, worin man mit einer Nadel gezeichnet hat. Das flufssaure Gas ätzt dann die Zeichnung ins Glas. Falls der untersuchte Stoff nur Spuren von Flufssäure enthielt, so erscheint die Aetzung nicht nach dem Abtrocknen des Wassers, aber es kommt jedesmal wieder hervor, wenn man aufs Glas haucht, so dafs es anläuft. Wenn eine geringe Menge einer flufssauren Verbindung mit einem kohlensauren Salze vermischt vorkommt, so wird gewöhnlich die Flufssäure mit dem kohlensauren Gase so geschwind weggeführt, dafs sie zu ätzen nicht Zeit hat. Man mufs dann die kohlensaure Verbindung erst auflösen oder sonst zerlegen, ehe man die Reaction der Flufssäure hervorzubringen sucht. Ein boraxsaures Salz wird daran erkannt, dafs es, mit einer Säure behandelt, in der Wärme vollkommen aufgelöst wird; aber nach dem Abkühlen die Boraxsäure in Schuppen absetzt. Wird die Masse mit Alkohol vermischt und angezündet, so brennt sie, wenigstens gegen das Ende der Operation, mit grüner Flamme. Arseniksaure Salze werden am Arsenikgeruch auf Kohlen vor dem Löthrohr erkannt. Ein Gemenge von arseniksauren und phosphorsauren Salzen, welches unter den Fossilen oft vorkommt, kann getrennt werden, wenn man die Säuren mit Bleiessig niederschlägt, worauf das arseniksaure Blei auf Kohle vor dem Löthrohr leicht reducirt werden kann, aber das phosphorsaure zu zu einer Kugel schmilzt, welche krystallisirt. Chromsäure wird durch Glühen mit Alkali entdeckt, dessen Auflösung eine gelbe Farbe bekommt, die auch durch kleinere Gehalte von chromsaurem Kali sehr merklich ist. Aus der neutralisirten Flüssigkeit wird die Chromsäure von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches nach dem Glühen grünes Chromoxydul giebt, niedergeschlagen.

Ich weise übrigens auf die in der Abhandlung vom Löthrohr, Seite 80 bis 117. für die Basen, und Seite 126 bis 134. für die Säuren, angegebenen Reactionsproben hin.

Quantitative Untersuchung.

Von allen chemischen Arbeiten ist nichts so schwer mit gehöriger Richtigkeit zu bewerkstelligen, als die quantitative Analyse, die besonders durch die Lehre von den chemischen Proportionen eine höhere Ausbildung gewonnen hat, sowohl durch die Verbesserungen in den analytischen Prozessen, welche man, um diese Lehre zu entwickeln und seine Resultate zu bestätigen, aufzusuchen genöthigt war, als durch die Probe von der Richtigkeit der Analyse, die man bei der Vergleichung des Resultats mit dieser Lehre erhält. So lange man nur durch Wiederholungen die Richtigkeit eines analytischen Versuchs prüfen konnte, und so lange in der absoluten Richtigkeit der Zahlen kein höheres theoretisches Interesse lag, bedient man sich seltener dieser beschwerlichen Probe, entdeckte seltener die Irrungen, die oft, ohne daſs man sie ahndet, gemacht werden; und das Treiben der analytischen Chemie war, in Ansehung ihres quantitativen Theils, mehr ein schweres und unsicheres Handwerk, als eine zu klaren Begriffen führende wahre wissenschaftliche Untersuchung. Nachdem die chemischen Proportionen und die Gesetze für die Quantitäten, in welchen sich die Körper vorzugsweise verbinden, bekannt zu werden anfingen, hat die quantitative Analyse einen besonderen Werth erhalten, und sie ist ein Mittel geworden, auch höhere Theile der Theorie der Wissenschaft auszumitteln und zu bestätigen. Aber um zu richtigen Resultaten zu gelangen, gehört ein Vermögen, das Manuelle dabei wohl auszuführen, und dieses Vermögen wird nur durch lange Uebung gewonnen, die auſserdem von einer natürlichen Anlage unterstützt werden muſs, ohne welche man in der genauen Analyse nicht weit gehen kann.

Anfänger in der Chemie müssen daher nicht versäumen, sich in quantitativen Analysen zu üben; denn ob-

gleich es gewiſs nichts anderes als rein eine Handarbeit ist, so muſs man jedoch erinnern, daſs, ehe man sich zu dieser Handarbeit eingeübt hat, man nicht geschickt ist, in den höheren Theilen der Wissenschaft einen genauen Versuch anzustellen. Man muſs eine solche Gewohnheit haben, genau zu wiegen, aus einem Gefäſse in ein anderes zu gieſsen, ohne etwas zu verlieren und ohne den letzten Tropfen über den Rand nach der auswendigen Seite des Glases flieſsen zu lassen, und eine Menge kleiner Umstände beobachten, deren Versäumen oft eine sorgfältige Arbeit von mehreren Wochen vernichtet, daſs keine Zerstreuung, kein unvorhergesehener Umstand das Resultat verdirbt. Bevor man sich diese Gewohnheit erworben, hat man oft den Kummer gehabt, durch Nachlässigkeit oder Unbedachtsamkeit seinen Versuch zu verderben. Man muſs dabei immer als Grundsatz annehmen, einen so miſslungenen Versuch sogleich vom Anfang an zu wiederholen, ohne mit einer wahrscheinlichen Correction das Resultat verbessern zu wollen; denn so unangenehm es auch sein mag, wieder von Vorne anzufangen, so ist es doch weniger unangenehm, als nach einem mit groſser Mühe und langem Zeitaufwande endlich vollendeten Versuch, das innere Bewuſstsein zu haben, daſs das Resultat dieses Versuchs, ungeachtet allen Aufwandes an Geld, Zeit und Mühe, doch nicht völlig richtig sein kann, und folglich, sowohl für die Wissenschaft als für die eigene Belehrung des Analytikers, so gut als gar nicht gemacht angesehen werden kann. Nachdem man sich der chemischen Proportionen als Leitfaden für die quantitative Analyse zu bedienen angefangen, hat sich eine gröſsere Anzahl Chemiker als früher mit quantitativen Analysen zu beschäftigen angefangen, und weniger geübte Personen legten, vermittelst der Bestätigung, welche sie durch eine angebliche Uebereinstimmung mit den chemischen Proportionen ihrem Resultat gaben, ganz falsche Schluſsfolgen dar, deren Unrichtigkeit man durch diese Uebereinstimmung einzusehen oder zu ahnden verhindert wird. Es ist daher nöthig, sich auf die Annäherung unvollständiger Versuche

zu einem nach der chemischen Proportionslehre richtigen Verhalten nicht zu viel zu verlassen; besonders bei solchen Gelegenheiten, wenn mögliche Verhältnisse einander nahe liegen und bei welchen die äuſserste Genauigkeit und die gröſste Geschicklichkeit des Operators oft nöthig sind, um zu bestimmen, welches von diesen das rechte ist.

Bei diesen Versuchen sind eine Menge Handgriffe nöthig, die gewiſs dadurch am besten gelernt werden, daſs man sie von einer geübten Person ausführen sieht, aber wovon man sich auch vieles aus ihrer Beschreibung aneignen kann. Ich habe daher im vierten Theil, bei der Beschreibung eines jeden Instruments für sich, eine umständliche Nachricht über die Vorsichtsmaſsregeln bei seinem Gebrauch gegeben, und der Leser wird bei den Artikeln: abdampfen, abgieſsen, filtriren, waschen, Tiegel u. m. a., den gröſsten Theil der näheren Vorschriften über die Art, diese Versuche anzustellen, die er nöthig haben kann, finden.

Die Quantität des zur Untersuchung geeigneten Stoffes wird nach der Empfindlichkeit der Wage gewählt. Es gelingt öfter im Kleinen, einen höheren Grad von Genauigkeit zu erreichen, als wenn man mit gröſseren Proben arbeitet, auſserdem daſs die Quantität anzuwendender Reagentien, und die Zeit zum Filtriren, Waschen und Abdampfen immer mit dem Gewichte des Probestücks zunehmen. Klaproth wandte bei seinen Analysen gewöhnlich 100 Gran an. Nach diesem Beispiel wählte ich die damit nahe übereinstimmende Quantität von 5 Grammen. Aber die Erfahrung hat mich nachher gelehrt, daſs dieses für die meisten Fälle zu viel ist. Ich ziehe 1 bis 2 Grammen vor, und wende von thonerdehaltigen Mineralien nicht mehr wie 1 Gramm an, weil die voluminöse Beschaffenheit der Thonerde nach dem Niederschlagen ein Auswaschen erfordert, welches von einer gröſseren Probe als dieses oft nicht in einer ganzen Woche vollbracht wird. In solchen Fällen, wo der eine oder der andere Bestandtheil in einer sehr geringen Menge in die Mischung eingeht, ist es immer am besten, die Menge derselben nach

einer besonderen gröſseren Probe für sich genau zu bestimmen.

Ich habe schon angeführt, wie die Kieselerde abgeschieden wird. Sie muſs, wie alle unorganische Stoffe, die nicht flüchtig sind, noch vor dem Wiegen geglüht werden, um alle Feuchtigkeit zu entfernen. Dieses Glühen geschieht am besten in kleinen, gewogenen Platinatiegeln, über einer mit cirkelrundem Dochte und einer kleinen Esse von Eisenblech versehenen Weingeistlampe. Bei diesem Glühen wird entweder das Filtrum verbrannt, oder es wird mit der Masse gewogen, worauf ein Theil zum Glühen abgewogen wird. Im ersten Fall bedient man sich eines Papiers, welches wenig Asche giebt und dessen Rückstand man durch mehrere wiederholte Versuche auf gröſsere, von mehreren Bogen des Buchs genommene Quantitäten in Hinsicht ihrer Menge gleich gefunden hat. Da das Filtrum vorher getrocknet und gewogen wird, zieht man nachher die Asche von diesem Gewicht Papier ab. Wiegt man, im Gegentheil, das Filtrum vor und nach dem Trocknen des Niederschlages, so muſs es bei jeder dieser Gelegenheiten, noch heiſs, in einen mit Deckel versehenen Tiegel gelegt, und nachdem es sich in dem bedeckten Tiegel abgekühlt hat, zugleich mit diesem gewogen werden. Thut man dieses nicht, so bekommt man kein sicheres Gewicht, weil das Papier während des Wiegens in offener Luft immer Feuchtigkeit anzieht und nicht gewogen werden kann. Nachdem dieses geschehen ist, wird ein Theil des getrockneten Stoffes abgewogen und geglüht, und man berechnet aus seinem Verlust, was die ganze im Filtrum befindliche Quantität würde verloren haben. Ich wähle vorzugsweise die erstere Methode, wenn der geglühete Stoff nach dem Wiegen keine weitere Behandlung bedarf, und letztere, wenn dieser weiter zerlegt zu werden braucht, wobei die Bestandtheile der Papierasche zu einer Irrung Veranlassung geben können. Auch geschieht dieses in solchen Fällen, wo die Reduction eines metallischen Stoffes zu befürchten ist. Was die Kieselerde für sich betrifft, so muſs sie vor dem Glühen stark

ge-

getrocknet und mit Vorsicht aus dem Filtrum in den Tiegel gebracht werden, worauf das Filtrum, zum Verbrennen, obenauf gelegt wird. Ist die Erde nicht völlig trokken, oder bedeckt sie das Filtrum, so wird vieles von den gasförmigen Stoffen, die von der Hitze entwickelt werden, weggeführt, weil die Kieselerde oft als ein sehr feiner und leichter Staub erhalten wird.

Die Auflösung in Salzsäure ist jetzt noch zu zersetzen übrig; aber da ihr Verhalten nach ihren verschiedenen Bestandtheilen verschieden ist, und eine Vorschrift, die für alle Fälle gilt, nicht gegeben werden kann, so werde ich hier, statt einer solchen Vorschrift, einige Beispiele von Verbindungen wählen, deren Analyse ich beschreiben will und welche die gewöhnlich vorfallenden Ereignisse in sich fassen.

Erstes Beispiel. Ich werde die Analyse eines sehr zusammengesetzten Fossils, z. B. des Orthits aus der Nachbarschaft von Fahlun, hiezu anführen. Wir setzen nun voraus, daſs, nachdem dieses Mineral in Königswasser aufgelöst, die Auflösung zur Trockne abgedampft und die Kieselerde auf die schon angeführte Art abgeschieden wurde, die Auflösung in Salzsäure zu zerlegen übrig ist. Wir sehen es als durch die qualitative Probe ausgemittelt an, daſs das Mineral Kalkerde, Thonerde, Yttererde, Eisenoxyd, Manganoxydul und Ceroxydul enthält.

a. Nachdem das Wasser, womit die Kieselerde ausgewaschen wurde, zum geringeren Volumen abgedampft ist, wird es der sauren Auflösung beigemengt, die man mit kaustischem Ammoniak niederschlägt. Dieses läſst nur die Kalkerde in der Flüssigkeit zurück, während die übrigen niedergeschlagen werden. Man läſst den Niederschlag aus der Flüssigkeit, die vor dem Zutritt der Luft bewahrt wird, sich absetzen. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, oder noch besser ist es, sie durchs Filtrum gehen zu lassen, worauf erst das Niedergeschlagene aufs Filtrum gebracht wird. Man hält den Trichter immer mit einer Glasscheibe bedeckt. Erst nachdem alle Flüssigkeit durchgegangen ist, wird siedendheiſses Wasser aufgegossen, und nach-

dem auch dieses völlig durchgelaufen ist, wird eine neue Quantität zugegossen, womit man fortfährt, so lange ein Tropfen des durchgegangenen Wassers nach Abdampfung auf einem Spatel von Platina einen Flecken hinterläſst. Das Waschwasser wird für sich bis zu einigen Drachmen abgedampft, und dann der filtrirten Flüssigkeit beigemengt, die man mit kleesaurem Ammoniak niederschlägt, worauf sie gelinde erwärmt wird, um den ganzen Kalkgehalt zum Sinken zu bringen. Der kleesaure Kalk wird aufs Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und mit dem Filtrum geglüht *), wobei er in kohlensauren Kalk verwandelt wird; aber da die Hitze dabei einen Theil seiner Kohlensäure ausgejagt haben kann, so wird er mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak angefeuchtet, worauf er getrocknet, bis zum angehenden Glühen erhitzt und darauf gewogen wird. Der Gehalt an reiner Kalkerde wird aus der Zusammensetzung der kohlensauren Kalkerde berechnet, die sich in den Tafeln über das Atomengewicht der meisten unorganischen Körper und deren Zusammensetzung nach Hunderttheilen, angegeben findet.

b. Der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag wird bei der Siedhitze mit einer etwas überschüssig zugesetzten Lauge von kaustischem Kali digerirt. Was nicht vom Filtrum abgenommen werden kann, wird mit Säure ausgezogen und zum Uebrigen gemischt. Das Kali löst die Thonerde auf. Zum Beweis, daſs das Kali in hinreichender Quantität zugegen war, dient, daſs wenn man die

*) Da der Zweck des Glühens ist, mit dem Entfernen des Wassers zugleich einen Theil des Eingelegten zu verbrennen, so muſs der Tiegel, wenn die Hitze einer Weingeistlampe dazu angewandt wird, zu $\frac{3}{4}$ seiner Oeffnung vom Deckel bedeckt, schief gelegt werden, worauf man gegen seinen untersten Rand einen schmalen Streifen von Eisenblech legt, welcher den rund um den Tiegel aufsteigenden heiſsen Luftstrom unterbricht und atmosphärische Luft einläſst. Ohne diese Vorsichtsmaſsregel liegt die Masse oft eine ganze Stunde unverbrannt, obgleich der Tiegel glüht.

filtrirte Flüssigkeit mit einem Tropfen Salzsäure versetzt, der zuerst gebildete Niederschlag von der Lauge wieder aufgelöst wird. Im entgegengesetzten Fall muſs das von der Lauge noch Unaufgelöste mit einer neuen Menge Lauge digerirt werden. Die alkalische Flüssigkeit wird abgeseihet, das Unaufgelöste gewaschen und das Durchgegangene mit Salzsäure übersättigt, bis daſs die Thonerde wieder aufgelöst ist, worauf die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak, welches man in geringem Ueberschuſs zusetzt, niedergeschlagen wird. Der Niederschlag wird wohl gewaschen, getrocknet und geglüht. Er besteht aus Thonerde. Um einen kleinen Theil Kieselerde, wovon er beinahe immer etwas zurückhält, abzuscheiden, wird er in einem Platinatiegel mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und gelinde erhitzt; die Erde schwillt auf, verbindet sich mit der Säure, und wenn dieses vollkommen geschehen ist, wird sie in Wasser aufgelöst, wobei Kieselerde zurückbleibt, die man abscheidet, wiegt und deren Gewicht man von dem der Thonerde abzieht.

Anmerkung. Wenn die Thonerde die gröſsere Quantität des mit Ammoniak niedergeschlagenen ausmacht, so pflege ich den Niederschlag zu trocknen, zu glühen und zu wiegen; worauf ich ihn dann in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure auflöse, aus welcher Auflösung die anderen Stoffe mit kaustischem Kali niedergeschlagen, aufs Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und gewogen werden. Was sie nun weniger als vorher wiegen, ist das Gewicht der Thonerde. Dieses Verfahren hat den Vortheil, daſs, da die Thonerde sehr voluminös und schwer auszuwaschen ist, wobei sie lange Zeit fordert, man jetzt die ganze Operation der Ausscheidung der Thonerde durch die Kalilauge vermeidet, und die Analyse geht wenigstens doppelt so schnell.

c. Diejenigen Stoffe, welche sich vom Kali nicht auflösen lassen, werden von Salzsäure aufgelöst. Diese sind jetzt Ceroxydul, Eisenoxyd, Manganoxydul und Yttererde. Das Ceroxydul wird auf eine besondere Art abgeschieden. Man setzt in die Auflösung eine Rinde von

krystallisirtem schwefelsauren Kali, die über die Oberfläche der Auflösung hervorragen muſs, damit alle Theile der Flüssigkeit mit diesem Salze völlig gesättigt werden mögen. Die Ceroxyde haben die Eigenschaft, mit Kali und Schwefelsäure ein Doppelsalz zu bilden, welches in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali unauflöslich ist (diese mag übrigens freie Säure enthalten oder nicht). Dieses Salz wird jetzt niedergeschlagen, und wenn nach 24 Stunden die Auflösung kein schwefelsaures Kali mehr aufnimmt, wird das Klare abgegossen und das Niedergeschlagene mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali in Wasser gewaschen. Es wird dann in reinem kochendheiſsen Wasser aufgelöst und die Auflösung mit kaustischem Kali niedergeschlagen (Ammoniak würde ein basisches schwefelsaures Salz fällen), worauf der Niederschlag gewaschen, getrocknet und geglüht wird. Dieser ist immer Ceroxyd, und wenn das Mineral Oxydul enthielt, so muſs der hinzugekommene Sauerstoff abgerechnet werden.

d. Die mit schwefelsaurem Kali gefällte Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisirt, um dann das Eisenoxyd mit einem bernsteinsauren Salze niederzuschlagen. Diese Operation fordert, wenn sie gelingen soll, viel Sorgfalt, weil der geringste Ueberschuſs von Säure die Unannehmlichkeit mitführt, daſs, obgleich das bernsteinsaure Eisenoxyd zwar aus der salzhaltigen Flüssigkeit niedergeschlagen wird, es doch einen gewissen Grad von Auflöslichkeit in reinem Wasser behält, wodurch es während des Waschens zuerst gallertartig wird und sich dann mit gelber Farbe im Waschwasser aufzulösen anfängt; dieses setzt jedoch das bernsteinsaure Eisenoxyd wieder ab, sobald es in die vorher durchgegangene, salzhaltigere Flüssigkeit fällt. Wenn dieses geschehen ist, habe ich mit glücklichem Erfolg eine starke Auflösung von Salmiak als Waschwasser angewandt, worauf ich dann das Wasser mit kaustischem Ammoniak versetzt und den Salmiak weggewaschen habe. Dieses ist jedoch ein Nothfall, den man immer auszuweichen sich bemühen muſs. Um diesen Nie-

derschlag richtig zu machen, sättigt man die Flüssigkeit mit Ammoniak, welches in einigem Ueberschuſs zugesetzt wird, so daſs sich ein Wenig Eisenoxyd niederschlägt. Es geschieht immer beim Zusetzen des Ammoniaks, daſs Eisenoxyd sogleich niederfällt, dieses löst sich aber nach einer Weile wieder auf. Man setzt dann wieder ein Wenig Ammoniak zu, läſst das Gemenge an einem + 20 bis 30° warmen Orte ein Paar Stunden stehen, und wenn der Niederschlag wieder verschwunden ist, werden einige Tropfen wieder zugesetzt, und die Flüssigkeit wird aufs Neue sich selbst überlassen. Man fährt hiermit so lange fort, bis endlich eine Portion Eisenoxyd unaufgelöst zurückbleibt. Das Ammoniak, dessen man sich zu diesem Niederschlage bedient, muſs sehr verdünnt sein. Hat die Flüssigkeit ihre Farbe verloren, so ist die ganze Portion des Eisenoxyds niedergeschlagen, und die Flüssigkeit besitzt einen Ueberschuſs von zugesetztem Alkali; es muſs dann eine neue Menge von Säure zugesetzt und die Sättigung mit mehr Vorsicht gemacht werden. Zum Niederschlagen bedient man sich eines völlig neutralen, bernsteinsauren Salzes, wozu krystallisirtes bernsteinsaures Natron am besten paſst. Man wendet auch bernsteinsaures Ammoniak an, aber es ist öfters sauer, welches mit dem krystallisirten immer der Fall ist; man muſs daher suchen, seine Auflösung gerade so mit Ammoniak gesättigt zu erhalten, daſs sie weder sauer noch alkalisch reagirt. Man braucht jedoch das bernsteinsaure Ammoniak nur bei solchen Gelegenheiten anzuwenden, wenn in der Flüssigkeit ein feuerfestes Alkali sich befindet, dessen Gehalt man zu bestimmen wünscht.

Das bernsteinsaure Eisenoxyd schlägt sich mit blaſsrother Farbe nieder, und der Niederschlag geschieht am vollkommensten, wenn man die Masse nachher erwärmt. Es wird auf dem Filtrum ausgewaschen, und hierauf läſst man Wasser, mit kaustischem Ammoniak gemengt, hindurchgehen *), um einen Theil der Bernsteinsäure auszu-

*) Enthält das Ammoniak Kohlensäure, so wird ein Wenig vom bernsteinsauren Eisen aufgelöst.

ziehen, weil man dann beim Glühen weniger zu befürchten braucht, daſs das Eisenoxyd von der Säure zu Oxydul reducirt werde.

Man glüht das bernsteinsaure Eisenoxyd in einem Gefäſse von Glas oder Porzellan, welches bei der ersten Einwirkung der Hitze bedeckt sein muſs, weil die Masse oft gelinde decrepitirt; aber nachher läſst man der Luft freien Zutritt. Das Glühen kann auch in einem schief gestellten Platinatiegel, unter Beobachtung der hier oben angegebenen Vorsichtsmaſsregeln, geschehen. Man bekommt, wenn alles gehörig geschieht, rothes Oxyd, wovon gewisse Theile am Magnet hängen bleiben; aber welches, wenn es mit Salpetersäure behandelt wird, nie etwas bedeutend an Gewicht zunimmt; so daſs diese letztere Arbeit immer überflüssig ist.

Man kann sich auch zum Niederschlagen des Eisenoxyds der benzoesauren Salze bedienen, aber sie haben den Nachtheil, einen mehr voluminösen Niederschlag zu geben, und, wenn dieser nach dem Trocknen geglüht wird, sehr viel vom Eisenoxyd zu reduciren, wodurch man es nicht mit seinem ganzen Sauerstoffgehalt, sondern gewöhnlich ein sehr ungleichförmiges Gemenge von Oxyd mit Oxydul erhält.

Herschel hat vorgeschlagen, eine eisenhaltige Auflösung mit Ammoniak nahe zu sättigen, wobei, wenn die Flüssigkeit zum Kochen gebracht wird, das Eisenoxyd in Form eines basischen Salzes niedergeschlagen wird. Wenn sich in der gekochten Flüssigkeit noch ein geringer Gehalt von Eisen befindet, so wird etwas Alkali zugesetzt und aufs Neue gekocht. Enthält eine Flüssigkeit, auſser Eisenoxyd, Phosphorsäure, Arseniksäure, Fluſssäure, Boraxsäure, mit einem Worte eine feuerfeste Säure in Verbindung mit einer Erde aufgelöst, welche Verbindung zugleich mit dem Eisenoxyd vom Alkali niedergeschlagen werden sollte (z. B. wenn Eisenoxyd und phosphorsaurer Kalk in einer Säure zusammen aufgelöst vorkommen), so ist Herschel's Methode die beste, um das Eisenoxyd vom Erdsalze abzuscheiden; aber man muſs sich dabei er-

innern, daſs das sich im Kochen niederschlagende basische Eisensalz einen groſsen Theil und bisweilen die ganze Menge der feuerfesten Säure enthält, wovon das Eisenoxyd nachher besonders befreit werden muſs. Wollte man sonst das Eisenoxyd für sich, ohne die phosphorsaure Kalkerde, niederschlagen, so hat man keinen anderen Ausweg, als es aus der sauren Auflösung mit Blutlaugensalz zu fällen, den Niederschlag, welcher gern durchs Filtrum geht, wenn man ihn mit reinem Wasser aussüſst, mit einer Auflösung von Salmiak zu waschen, und den phosphorsauren Kalk darauf mit kaustischem Ammoniak niederzuschlagen.

Um die Quantität der Bestandtheile der analysirten Probe genau zu bestimmen, ist es nöthig zu wissen, in welcher Oxydationsstufe sich das Eisen darin befindet. Hierzu haben wir keine andere als annähernde Auswege, wie z. B. daſs die Summe der zusammengelegten Bestandtheile zu groſs wird, wenn man das Eisen zu Oxyd berechnet, oder zu klein, wenn es als Oxydul angenommen wird. Schwarze oder grüne Farbe der Probe sieht man als ein Zeichen des Oxyduls an; da im Gegentheil die gelbe und rothe oder keine Farbe den Verbindungen des Oxyds gehören kann; aber alle diese Zeichen sind unzuverläſsig: ein Fehler in der Analyse kann die Berechnung von Verlust oder Ueberschuſs unrichtig machen, und die gefärbten, eisenhaltigen Mineralien enthalten öfters sowohl Oxyd als Oxydul, bisweilen als Eisenoxyd-Oxydul, aber oft auch in anderen Verhältnissen, wobei Kalkerde, Talkerde oder Manganoxydul statt eines Theils des Eisenoxyduls eintreten können, ungefähr so, als wenn man im Eisenoxyd-Oxydul einen groſsen Theil des Oxyduls gegen eine entsprechende Menge einer andern isomorphen *) Basis ausgetauscht hätte. Man wird jedoch wahrscheinlich den Sauerstoffgehalt der Eisenoxyde in einem Mineral dadurch bestimmen können, daſs das fein geriebene Mineral in einem kleinen Apparate geglüht

*) Vergleiche Seite 146. und 629.

wird, indem man einen Strom von Wasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffgas darüber leiten, und das sich dabei bildende Wasser für sich einsammeln und wiegen kann.

Klaproth gebrauchte die Methode, das Eisenoxyd, um seine Quantität nach dem Glühen genau zu bestimmen, mit Oel zu vermischen und es zum Verkohlen des Oels zu erhitzen, wobei er glaubte, das Eisen immer auf einer gleichen Oxydationsstufe zu bekommen; dieses ist jedoch unrichtig, und bei der Bestimmung der Quantität des Eisens muſs man es immer als Oxyd wiegen, um seines Resultats sicher zu sein.

e. Die Flüssigkeit, woraus das Eisenoxyd niedergeschlagen ist, enthält noch Manganoxydul und Yttererde. Sie können auf zweierlei Weise getrennt werden. *a)* Entweder wird die Flüssigkeit mit Ammoniak gerade gesättigt, wobei die Yttererde niedergeschlagen und das Manganoxydul als ein Doppelsalz, in Verbindung mit der groſsen Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen salzsauren und schwefelsauren Ammoniaks, zurückbleibt. Es wird dann mit überschüssig zugesetztem kohlensauren Kali niedergeschlagen, worauf die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft wird. Das Manganoxyd bleibt dann unaufgelöst, wenn es mit Wasser übergossen, darauf gewaschen, in offenem Feuer stark geglüht und als Manganoxyd-Oxydul berechnet wird. *b)* Oder sie werden beide mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen, die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft, und dann, nach dem Ausziehen des Salzes mit Wasser, die Yttererde in kohlensaurem Ammoniak aufgelöst; aber dies fordert viel kohlensaures Ammoniak und wird dadurch theurer. Wenn die Auflösung gekocht wird, verfliegt das Ammoniak und die Yttererde wird niedergeschlagen.

Zweites Beispiel. Wir haben im Vorhergehenden die Talkerde unter den Bestandtheilen vermiſst. Ihre Anwesenheit fordert eine andere Operationsmethode, weil die Thonerde und die Talkerde eine so groſse Verwandtschaft zu einander haben, daſs, wenn eine Auflösung von beiden mit kaustischem Ammoniak gemischt wird, sich

ein Theil Talkerde als thonsaure Talkerde (wenn ich sie so nennen darf) mit der Thonerde niederschlägt. Die talkhaltige Thonerde hat, auch wenn sie nicht völlig ein pC. Talkerde enthält, nach dem Glühen die Eigenschaft, sich, wenn sie mit Wasser angefeuchtet wird, sehr stark zu erwärmen, welches die reine Thonerde nicht thut; wird sie wiederum getrocknet und geglüht, so erwärmt sie sich aufs Neue, wenn man sie anfeuchtet. Digerirt man sie mit concentrirter Salzsäure, so wird sie schwer aufgelöst und läſst ein milchweiſses Pulver unaufgelöst zurück. Dieses ist eine Verbindung von Talkerde und Thonerde, der natürlichen gleich, die unter dem Namen Spinell im Mineralreich vorkommt. Dieses Pulver kann erst durch Kochen aufgelöst werden. Behandelt man wieder die talkhaltige Thonerde vor dem Glühen mit kaustischem Kali, so zieht dieses nicht die ganze Quantität der Thonerde von der Talkerde aus, sondern diese behält durch ihre Verwandtschaft eine bestimmte Menge davon.

a. Wir wollen uns jetzt eine Verbindung von Kieselerde, Thonerde, Talkerde, Kalkerde und Eisenoxyd vorstellen, so wie sie oft in Form von Pyroxène (Augit) oder Amphibole (Hornblende) vorkommt. — Wir denken uns hier die Kieselerde nach den vorher angegebenen Grundsätzen abgeschieden. Es ist uns jetzt übrig, die vier Basen: Kalkerde, Talkerde, Thonerde und Eisenoxyd von einander zu scheiden. Die saure Flüssigkeit, aus welcher wir die Kieselerde durch Filtriren abgeschieden haben, wird mit dem Waschwasser verdünnt und in ein cylindrisches Gefäſs gegossen, welches mit einem Uhrglas ähnlichen Deckel bedeckt werden kann, und wird darauf in kleinen Theilen mit einer Auflösung des Bicarbonats von Kali oder von Ammoniak gemischt. Es entsteht hierbei ein starkes Aufbrausen, wobei der Deckel, auch während der Zumischung des Alkali's, darüber liegen muſs, um einen Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Das Bicarbonat schlägt die Thonerde und das Eisenoxyd nieder, aber die Kalkerde und die Talkerde bleiben als Bicarbonate in

der Flüssigkeit zurück. Wir werden die Behandlung des Niederschlags zuerst anführen.

b. Der Niederschlag wird wohl gewaschen; aber wenn man sich des Kali's bedient, geht es nicht an, ihn in diesem Zustande zu trocknen und zu glühen, um nachher, durch Abzug des Gewichts des Eisenoxyds, das der Thonerde zu bekommen, weil die niedergeschlagene Thonerde kohlensaures Kali, in einer unauflöslichen chemischen Verbindung, enthält. Man bringt es also vom Filtrum, zieht das auf dem Papier Rückständige mit einer Säure aus und digerirt die Masse mit kaustischem Kali, welches das Eisenoxyd unaufgelöst zurückläſst, das gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird. Sollte das Eisenoxyd Mangan enthalten, so löst man es auf und behandelt es wie im Vorhergehenden angeführt ist. Die alkalische Auflösung wird mit Salzsäure übersättigt, bis sich die Thonerde wieder aufgelöst hat, und dann mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht. — Man muſs es immer aufs Neue auflösen, um, wie vorher angeführt ist, zu untersuchen, ob es einen Antheil an Kieselerde enthält oder nicht.

Anmerkung. Mehrere Chemiker pflegen, um gröſsere Kosten zu vermeiden, aus der alkalischen Auflösung die Thonerde mit einer Auflösung von salzsaurem Ammoniak niederzuschlagen, welches sich darauf gründet, daſs die Salzsäure das Kali sättigt und die Thonerde niederschlägt, während das Ammoniak frei wird. Aber dieses Alkali löst, besonders wenn es in groſsem Ueberschuſs anwesend ist, eine nicht unbedeutende Menge Thonerde auf, die erst durch die Abdampfung des Ammoniaks aus der Flüssigkeit abgeschieden wird. Vergiſst man diese Abdampfung, so erhält man nothwendig einen Verlust. Es trifft auſserdem hierbei ein anderer Umstand ein, welchem man selten genug Aufmerksamkeit geschenkt hat, daſs nämlich der groſse Ueberschuſs von kaustischem Ammoniak, der in der Flüssigkeit entsteht, zu einer Abscheidung des Kali's mit der Thonerde beiträgt, wodurch

man bei diesem Verfahren, wenn die Analyse mit Sorgfalt gemacht wird, bei Zusammenrechnung der Bestandtheile immer einen Ueberschuſs bekommt. Wenn man, im Gegentheil, die Thonerde aus einer sauren Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak niederschlägt, so enthält die Flüssigkeit freie Kohlensäure, durch welche die Verwandtschaft der Thonerde zum Alkali aufgehoben wird.

c. Die Kalkerde und die Talkerde, welche in der mit Bicarbonat niedergeschlagenen Flüssigkeit aufgelöst zurückgeblieben sind, können auf mehrere Art getrennt werden. 1) Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure gesättigt, die Kohlensäure verjagt und ein kleiner Ueberschuſs von kaustischem Ammoniak zugesetzt. Es wird darauf kleesaures Ammoniak, so lange noch ein Niederschlag entsteht, zugemischt, und die Flüssigkeit wird darauf in Ruhe gelassen, um die Ausscheidung vollkommen zu machen. Das Gefällte wird aufs Filtrum gebracht und wie im vorhergehenden Beispiel behandelt.

Die filtrirte Flüssigkeit und das Waschwasser werden abgedampft, in einem gläsernen Kolben zum Kochen gebracht und mit basischem kohlensauren Kali niedergeschlagen. Die klargewordene Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag mit ein Wenig Wasser abgespült und das Durchgegangene zur Trockne abgedampft, worauf die Masse mit kochendem Wasser übergossen wird, welches einen neuen Theil Talkerde unaufgelöst zurückläſst. Die Flüssigkeit muſs nach der Wiederauflösung alkalisch reagiren. Geschieht dieses nicht, so muſs mehr Alkali zugesetzt und wieder eingetrocknet werden. Die beiden Theile Talkerde werden auf dasselbe Filtrum gebracht und mit kochendem Wasser gewaschen. Das Waschen geht schnell und muſs nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sich ein Wenig Talkerde im Waschwasser auflöst. Nach Fyfe's Versuchen wird 1 Th. kohlensaure Talkerde von 9000 Th. kochendheiſsem Wasser aufgelöst. Wäscht man, im Gegentheil, mit kaltem Wasser, so geht das Waschen langsamer, und dann wird 1 Th des Niederschlages von 2500 Th. Wasser aufgenommen. Die Talkerde wird wohl ge-

glüht und in kaustischem Zustande gewogen. — Man löst sie dann in Salzsäure auf und dampft zur Trockne ab, worauf sie in Wasser, das man mit ein Wenig Salzsäure gemischt hat, wieder aufgelöst wird, wobei immer eine nicht unbedeutende Menge Kieselerde zurückbleibt, welche die Talkerde so wie das Manganoxydul und das Zinkoxyd gewöhnlich mehr als alle andere Stoffe zurückhält.

2) Die Flüssigkeit wird mit basischem kohlensauren Kali versetzt und zur Trockne abgedampft. Man bekommt, wenn die Salsmasse mit Wasser übergossen wird, kohlensaure Kalkerde und kohlensaure Talkerde unaufgelöst, die wohl gewaschen, mit destillirter Schwefelsäure gesättigt und zum angehenden Glühen erhitzt werden. Die Masse wird gewogen, sie wird darauf mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde in Wasser ausgezogen, worauf das Unaufgelöste wieder getrocknet, geglüht und gewogen wird. Hierbei zieht die Gypsauflösung nur schwefelsaure Talkerde aus, was diese dann unaufgelöst zurückläſst, ist schwefelsaurer Kalk; der Verlust ist schwefelsaure Talkerde. Die Quantität der beiden Basen wird nach der Zusammensetzung der schwefelsauren Salze, die man in den Tafeln angegeben findet, berechnet.

3) Die Kalkerde wird, wie vorher angeführt, mit kleesaurem Ammoniak niedergeschlagen. Die Talkerde wird darauf mit phosphorsaurem Natron gefällt, welches mit ein Wenig kaustischem Ammoniak gemischt ist (weil das einfache neutrale Salz nicht gefällt wird), und der Niederschlag, welcher basisches phosphorsaures Ammoniaktalk ist, wird gewaschen, geglüht und gewogen. Diese in späteren Zeiten vorgeschlagene Methode ist jedoch nicht zuverläſsig, weil der Niederschlag, obgleich ganz unauflöslich, wenn die Flüssigkeit einen Ueberschuſs von phosphorsaurem Salze enthält, von dem beim Waschen zugegossenen reinen Wasser aufgelöst wird, woraus es sich aufs Neue niederschlägt, wenn man ein phosphorsaures Salz zusetzt. Diese Auflöslichkeit, die beim Gebrauch dieser Methode übersehen wurde, macht das Resultat unzuver-

läſsig, obgleich man es durch die irrige Berechnung corrigirt hat, daſs der geglühte Niederschlag 40 pC. Talkerde enthalten sollte, da sie im Gegentheil nur 36,67 enthält. Was also durchs Waschen verloren gegangen ist, hat man durch die Annahme einer gröſseren Menge Talkerde im Niederschlage ersetzt. Die Talkerde wird daher entweder, wie vorher erwähnt ist, mit kohlensaurem Kali abgeschieden, oder man kann die Flüssigkeit abdampfen und das Salz glühen, wo dann die Talkerde in Wasser unauflöslich zurückbleibt.

Anmerkung. In den Fällen, wenn die Erden mit Manganoxydul zugleich gemischt sind, muſs dieses erst mit Hydrothionammoniak niedergeschlagen werden. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung mit kohlensaurem Alkali vermischt und eingetrocknet. Die trockene Masse wird in Wasser aufgelöst, welches kohlensaures Manganoxydul und Manganoxyd zurückläſst, die auf das Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und geglüht werden. Ist die Quantität groſs, so muſs sie auf Kieselgehalt geprüft werden, wie ich es bei der Talkerde angegeben habe. Der Mangangehalt kann auch von Cyan-Eisen-Kalium niedergeschlagen werden, welches einen weiſsen ins Rothe spielenden Niederschlag giebt; aber dieser fordert, um gewaschen werden zu können, dieselbe Vorsicht wie Berlinerblau, wenn er nicht durchs Filtrum gehen soll. Der niedergeschlagene Cyan-Eisen-Mangan wird geglüht und das Eisen als Oxydul, und das Mangan als Oxyd berechnet.

Drittes Beispiel. Wenn Mineralien ein Alkali enthalten, so ist zum Ausziehen des Alkali eine eigene Operation nöthig. Läſst sich das Mineral in einer Säure auflösen, so ist diese Operation leicht. Besteht es z. B. aus Kieselerde, Natron, Kalk und Thonerde (Mesolith), so wird das feingepulverte Mineral in Salzsäure aufgelöst. Es gelatinirt gewöhnlich, wird zur Trockne abgedampft, erst mit concentrirter Salzsäure und dann mit Wasser angefeuchtet, die Kieselerde abfiltrirt und gewaschen, und die Auflösung mit kaustischem Ammoniak, welches die

Thonerde abscheidet, und endlich mit kleesaurem Ammoniak, welches die Kalkerde niederschlägt, gefällt. Nachdem diese abgeschieden sind, wird die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und das Salz in einem gewogenen Platinatiegel erhitzt, so lange etwas salzsaures Ammoniak davon entweicht, worauf man den Rückstand wiegt. Dieser darf nicht bis zum Schmelzen erhitzt werden, weil dann leicht ein Theil salzsaures Alkali verflüchtigt wird. Das erhaltene Salz ist jetzt salzsaures Kali, Natron oder Lithion. Im letzteren Fall diliquescirt es; aber die zwei ersteren bleiben unverändert. Hat man, nach Zusatz von kleesaurem Ammoniak, die Auflösung nicht erwärmt, so geschieht es, daſs nicht alle Kalkerde ausgefällt ist, und dann hat man noch einen Rückstand von salzsaurer Kalkerde, welcher Feuchtigkeit anzieht, im Salze übrig; aber es wird in diesem Fall von kohlensaurem Ammoniak getrübt. Enthielt das Mineral Talkerde, so bleibt diese zurück, wenn man das Salz in Wasser auflöst, und kann gewogen werden.

Um qualitativ zu bestimmen, ob das gefundene Alkali Kali oder Natron ist, hat man mehrere Wege; z. B. die Auflösung des Salzes wird mit Weinsteinsäure vermischt und gelinde abgedampft, wobei sich *Cremor tartari* niederschlägt; oder auch es wird mit kieselhaltiger Fluſssäure vermischt, welche *Fluo-silicat* von Kali niederschlägt. Es kann auch mit salzsaurem Platinaoxyd, welches das Doppelsalz von Platina und Kali mit Salzsäure niederschlägt, gefällt werden. Wenn keins von diesen eintrifft, hat das Salz Natron zur Basis.

Wenn beide Alkalien zufälligerweise vorkommen, ist die Schwierigkeit, sie quantitativ zu trennen, nicht unbedeutend. Von mehreren Methoden, die ich versucht habe, ist folgende am besten gelungen: Das erhaltene Salz wird mit $3\frac{3}{4}$ Mal seines Gewichts krystallisirtem Doppelsalze von salzsaurem Natron und salzsaurem Platinaoxyd vermischt, welches gerade hinreichend wäre, um das Kali gegen das Natron im Doppelsalze zu vertauschen, im Fall das zu prüfende Salz nur aus salzsaurem Kali bestünde.

Das Gemenge wird in ein Wenig Wasser aufgelöst und bei sehr gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, worauf man es mit Alkohol behandelt, welcher salzsaures Natron und dieses Doppelsalz mit Platina auflöst, aber das Doppelsalz mit Kali unaufgelöst zurückläſst, welches dann, nach dem Waschen mit Alkohol, getrocknet und gewogen wird. 100 Th. davon entsprechen 30,73 Th. salzsaurem Kali. Was nun in dem Gewicht des angewandten Salzes fehlt, war salzsaures Natron. Der Alkaligehalt der salzsauren Salze wird nach den Tafeln berechnet.

Anmerkung. Man kann salzsaures Platina allein nicht so gut anwenden, wenn man im Ueberschuſs davon etwas vom Kalisalze in Alkohol auflöslich macht. Dieses Doppelsalz ist auſserdem in Wasser so auflöslich, daſs man Alkohol nicht entbehren kann; das einfache Platinasalz ist aber sehr geneigt, von diesem zersetzt zu werden.

Viertes Beispiel. Wenn ein alkalihaltiges Mineral von Säuren nicht aufgelöst wird, muſs es als geschlämmtes Pulver mit dem 5fachen seines Gewichts reiner kohlensaurer Baryterde geglüht werden (welche durch Fällung aus unkrystallisirter salpetersaurer Baryterde mit kohlensaurem Ammoniak erhalten wurde). Das Glühen geschieht im Platinatiegel bei einer sehr hohen Temperatur. Man bekommt einen zusammengesinterten, ungeschmolzenen Klumpen, der in sehr verdünnter Salzsäure aufgelöst wird, wobei die Kieselerde gewöhnlich als ein flockiges Pulver gröſstentheils unaufgelöst zurückbleibt. Die Auflösung wird eingetrocknet und zum Abscheiden der Kieselerde nach dem Glühen mit Alkali behandelt. Will man auch die Menge anderer Bestandtheile als die des Alkali bestimmen, so werden sie mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, man verfährt damit, wie schon früher beschrieben ist, und schlägt darauf die Baryterde mit Schwefelsäure nieder. Das beste ist jedoch, durch Behandlung mit Alkali die übrigen Bestandtheile auszumitteln und durch eine besondere Probe das Alkali mit kohlensaurem Baryt auszuziehen. Man versetzt dann, nach dem Abschei-

den der Kieselerde, die Auflösung mit einem Gemenge von schwefelsaurem Ammoniak und einer hinreichenden Menge kaustischem Ammoniak, wovon Thonerde, Eisenoxyd und schwefelsaure Baryterde zusammen niedergeschlagen werden, und sie bilden dabei einen weit weniger voluminösen, und folglich weit leichter auszuwaschenden Niederschlag, als die Thonerde allein würde gegeben haben; (wünscht man hierauf noch die übrigen Bestandtheile zu prüfen, so können sie aus diesem gemeinschaftlichen Niederschlage mit Salzsäure ausgezogen werden). Die filtrirte Flüssigkeit kann noch Kalkerde enthalten; diese muſs mit kleesaurem Ammoniak niedergeschlagen, abfiltrirt und gewaschen werden. Die Flüssigkeit und das Waschwasser werden zur Trockne abgedampft, in einen gewogenen, mit einem nach innen gekrümmten Deckel versehenen Platinatiegel gelegt und sehr behutsam erwärmt. Die Masse wird mit einigem Kochen zersetzt, es entweichen Ammoniak und schweflichtsaures Ammoniak, und es bleibt endlich eine flüssige Masse von saurem schwefelsaurem Kali zurück, die langes Glühen aushalten kann, ehe sie neutral wird. Ich pflege, um den letzten Ueberschuſs von Schwefelsäure wegzubringen, auf einem kleinen Platinalöffel ein Stück kohlensaures Ammoniak hineinzubringen, den Deckel darüber zu legen und den Löffel so lange darin zu lassen, bis alles Ammoniak verdampft ist. Das Ammoniak kann aber erst dann hineingebracht werden, wenn die Masse vollkommen erstarrt ist, weil das flüssige Salz sonst in Aufwallen geräth und den Löffel bespritzt, und es ist beschwerlich, das Gewicht des sich am Löffel angesetzten Salzes zu bestimmen. Es entweicht dabei die Schwefelsäure mit dem Ammoniakgase und das Salz wird neutral.

Um zu erkennen, welches Alkali man mit der Schwefelsäure in Verbindung hat, wird das Salz aufgelöst und der Krystallisation überlassen, wobei schwefelsaures Kali von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Lithion leicht unterschieden wird, wenn sie sich allein vorfinden; aber sind die Alkalien gemischt, oder erkennt man die

Kry-

Krystallform des Salzes nicht bestimmt, so muſs eine gewogene Menge des geglüheten Salzes in Wasser aufgelöst und mit essigsaurer Baryterde niedergeschlagen werden, worauf es zur Trockne abgedampft und die Essigsäure durch Glühen zerstört wird. Das Alkali wird darauf mit Wasser ausgezogen, wobei die überschüssig zugesetzte Baryterde unaufgelöst zurückbleibt. Die Auflösung wird dann mit Salzsäure gesättigt und zur Trockne abgedampft. Zerflieſst das Salz, so ist es salzsaures Lithion. Zerflieſst es nicht, so wird es auf vorher angeführte Art mit dem Doppelsalze von Platina geprüft.

Wenn ein Mineral Talkerde enthält, so bekommt man diese immer in Verbindung mit dem schwefelsauren Alkali als schwefelsaure Talkerde. Man entdeckt ihre Anwesenheit, wenn man die concentrirte Auflösung des Salzes mit einem groſsen Ueberschuſs von concentrirtem kaustischen Ammoniak versetzt, wovon die Talkerde zum Theil niedergeschlagen wird. Wenn dieses der Fall ist, wird das Ammoniak wieder abgedampft und das Salz, wie eben angeführt ist, mit essigsaurem Baryt behandelt, wobei, nach dem Verbrennen der Essigsäure, die Talkerde unaufgelöst zurückbleibt, wenn man das Alkali mit Wasser auszieht.

Anmerkung. Man bediente sich ehemals zum Zerlegen alkalihaltiger Mineralien der salpetersauren Baryterde. Diese ist jetzt nicht mehr im Gebrauch, weil sie Platinatiegel oxydirt und also nur in Tiegeln von Silber angewandt werden kann, die auch etwas davon angegriffen werden, wodurch man in der Kieselerde Silber bekommt. Auſserdem schmilzt und kocht die salpetersaure Baryterde während der Zersetzung, und man hat durch Umherspritzen einen Verlust zu befürchten. Gehlen schlug den Gebrauch von kohlensaurer Baryterde zuerst vor. Später hat Eggertz, bei der Analyse des Albits, Bleioxyd anzuwenden versucht, und Berthier hat neulich vorgeschlagen, in Platinatiegeln salpetersaures Bleioxyd und in Tiegeln von Thon nur Bleioxyd, zur Analyse aller alkalihaltigen Mineralien, anzuwenden. Obgleich das Bleioxyd wirklich hierzu angewandt werden kann, so hat es

doch verschiedene Unbequemlichkeiten, wovon die vorzüglichste die Gefahr ist, daſs sich Blei reducirt und den Tiegel zerstört; es wird noch dazu in Salzsäure nur schwer aufgelöst. Man muſs sich zur Auflösung der geglühten Masse der Salpetersäure bedienen, und man bekommt endlich, nachdem alle darin aufgelösten Stoffe mit Ammoniak niedergeschlagen sind, eine groſse Einmischung von salpetersaurem Ammoniak, welches während des Einkochens zur Trockne sich immer aufbläht und umherspritzt, und man hat endlich ein salpetersaures Alkali, wovon man nicht mit gleicher Sicherheit als von einem schwefelsauren oder salzsauren Salze das Gewicht berechnen kann. Bei einer quantitativen Untersuchung ist ein bestimmtes Resultat von so groſsem Werthe, wenn man es mit dem Geldwerthe der Reagentien vergleicht, daſs es nie eine Ersparung werden kann, das beste Reagens nicht anzuwenden, wenn man es sich verschaffen kann.

Endlich kann auch der Gehalt von Alkali quantitativ bestimmt werden, wenn man sich auf die vorher angeführte Art der Fluſsspathsäure oder des reinen Fluſsspaths und der Schwefelsäure bedient, um die Bestandtheile eines sonst unauflöslichen Minerals auflösbar zu machen, und darauf das erhaltene schwefelsaure Salz nach der jetzt gegebenen Vorschrift untersucht.

Fünftes Beispiel. Wir haben einen brennbaren Körper zu untersuchen, z. B. eine Verbindung von Kupfer, Eisen und Zink, alle drei im geschwefelten Zustande. *a)* Die Probe wird pulverisirt und in einem gläsernen Kolben mit Königswasser übergossen. Die Metalle lösen sich bald unter Zurücklassung des Schwefels auf; man setzt jedoch die Digestion fort, bis der Schwefel in runden Tropfen zurückbleibt, worauf man, um die Arbeit zu beschleunigen, diese abfiltriren und sie wohl waschen kann, indem man zusieht, daſs sie nichts von der Auflösung in sich enthalten. Sie werden bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Die Auflösung wird mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen, und der Schwefelgehalt in dem getrockneten und geglühten Niederschlage nach den Tabel-

len berechnet. Die überschüssig zugesetzte Baryterde wird mit Schwefelsäure niedergeschlagen, oder, was besser ist, man löst einen andern Theil der Probe auf, um die Quantität der Metalle zu bestimmen. Das Kupfer wird durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, welches in die stark saure Flüssigkeit geleitet wird, abgeschieden. Der Niederschlag ist das Bisulfuretum des Kupfers. Er wird in Salpetersäure aufgelöst, vom Schwefel abfiltrirt und entweder mit überschüssig zugesetztem kaustischen Kali niedergeschlagen, oder es wird auch die überschüssige Säure abgedampft und die Flüssigkeit mit gerade so viel Ammoniak, als nöthig ist, um das Kupferoxyd wiederaufzulösen, versetzt, worauf eine Auflösung von kaustischem Kali zugesetzt wird, bis das Kupferoxyd niedergeschlagen ist und die Flüssigkeit ihre Farbe verloren hat. Dieses geschieht um so besser, je mehr die Flüssigkeit concentrirt ist; wenn sie verdünnt ist, so vergehen einige Stunden, ehe das Kupfer gänzlich ausgefällt ist. Das blaue Kupferhydrat wird auf ein gewogenes Filtrum genommen. Ohne Zusatz von Ammoniak ist der Niederschlag schleimig und läſst sich nur langsam auswaschen, aber auf die letztere Art fällt er körnig und schwer nieder und ist leicht auszuwaschen. Er wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und (ohne Filtrum) geglüht. Der Kupfergehalt wird vom Oxyd berechnet.

b) Die mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagene Flüssigkeit wird mit Salpetersäure vermischt und zum Kochen erhitzt, theils um das Eisen zu oxydiren, theils um den überflüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen; man läſst es darauf klar werden, scheidet den niedergeschlagenen Schwefel ab und spült ihn mit Wasser aus. Die klare Flüssigkeit wird mit Ammoniak gesättigt, so daſs sich ein Theil des Eisenoxyds ausscheidet, worauf der ganze Eisengehalt mit bernsteinsaurem Natron, und endlich, nachdem dieser abfiltrirt ist, der Zinkgehalt mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen wird, womit man die Flüssigkeit zur Trockne abdampft. Nach Verjagen des ganzen Gehalts von Ammoniak, muſs die trockene Masse alka-

lisch sein, wenn der ganze Zinkgehalt ausgefällt sein soll. Das Zinkoxyd bleibt unaufgelöst zurück, wenn man Wasser zusetzt. Es wird gewaschen, getrocknet und geglüht, und der Zinkgehalt nach dem Gewicht des Oxyds berechnet.

Anmerkung. Klaproth schlug das Kupfer immer durch Eisen nieder und wog es, getrocknet und gewaschen, in metallischer Form. Aber dieses ist nur eine Annäherung, denn das Kupfer oxydulirt sich während des Trocknens und Theile des niederschlagenden Eisens mischen sich öfters als ein schwarzer Rufs darin ein, so dafs das Gewicht nie genau werden kann. Ich habe diese Methode sehr anwendbar gefunden, wenn man auf folgende Art verfährt: Die Kupferauflösung wird mit Schwefelsäure versetzt, und wenn sie Salpetersäure enthielt, wird sie zum völligen Verjagen dieser Säure abgedampft, worauf man sie mit Wasser verdünnt und zum Kochen erhitzt. Sobald die Flüssigkeit kocht, stellt man eine blankgefeilte Eisenscheibe, oder am besten einen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigten, etwas breiten Streifen von Eisenblech ein, und setzt die Digestion fort, bis das Kupfer ausgefällt ist. Das Kupfer wird vom Eisen abgenommen, darauf mit Wasser ausgekocht, getrocknet und in einen passenden Glasapparat gelegt, erst in einem Strom von atmosphärischer Luft, um die vom Eisen abgesetzte Kohle zu verbrennen, und dann zur Reduction des entstandenen Kupferoxyds in Wasserstoffgas geglüht, nachher in diesem der Abkühlung überlassen und dann gewogen. Wäscht man das Kupfer auf dem Filtrum und verbrennt letzteres nachher mit dem, was sich nicht abnehmen läfst, so erhält man ein Wenig von einem Kupfersilicat, welches vom Wasserstoffgas nicht vollständig reducirt wird, und welches man, mit Abzug der Asche des Papiers, am besten als Kupferoxyd in Berechnung aufnimmt. Man kann das Gewicht des Kupfers vom Gewicht des mit Schwefelwasserstoffgas erhaltenen Niederschlages nicht beurtheilen, weil sich das Schwefelkupfer während des Trocknens zum Theil oxydirt und sauer wird; aber wenn man eine bestimmte Menge davon in eine kleine, vor

der Lampe ausgeblasene Retorte, die davon gefüllt wird, legt und die Masse so lange erhitzt, bis der überschüssige Schwefel mit der Feuchtigkeit und der Schwefelsäure entwichen ist, und nur die niedrigste Schwefelungsstufe des Kupfers zurückbleibt, so kann man vom Gewicht dieser Masse das des Kupfers berechnen.

Sechstes Beispiel. Die Natur bringt oft Gemenge mehrerer metallischer Massen hervor, die zwar nicht als chemische Verbindungen angesehen werden können, aber deren Bestandtheile zu bestimmen oft von großem Interesse werden kann. Stellen wir uns eine solche vor als bestehend aus Schwefel, Arsenik, Antimon, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Blei und Silber. Es ist hier von großer Wichtigkeit, die elektronegativen Bestandtheile von den elektropositiven abzuscheiden, was sich durch Auflösung in Säure mit voller Genauigkeit nicht thun läßt. Um diesen Zweck zu erreichen, bedienen wir uns der Eigenschaft der elektronegativen Körper, mit dem Salzsäure-Superoxydul (Chlor) flüchtige Verbindungen zu bilden. Man bläst an der Mitte einer 8 Zoll langen gläsernen Röhre eine Kugel aus, in welcher die gepulverte Probe abgewogen wird. Hierauf wird, mittelst einer passenden Anstalt, Salzsäure-Superoxydul oder Chlor, welches noch vor seinem Eintritt in die Röhre über salzsauren Kalk getrieben worden, in die Röhre geleitet. Die Röhre muſs vorher, an dem Ende woraus das Gas entweichen soll, ausgezogen und nach unten hin gebogen sein, so daſs sie in eine mit Wasser gefüllte Flasche gestellt werden kann. Nachdem so viel Salzsäure-Superoxydul durch die Röhre gegangen ist, daſs sich keine atmosphärische Luft mehr darin befindet, wird die Kugel über der Flamme einer Lampe sehr gelinde erhitzt, wobei sich die Metalle mit dem Gase zu verbinden anfangen, Schwefel, Arsenik und Antimon abdestilliren und sich in der Flüssigkeit sammeln. Die Operation geht langsam und es ist nöthig, sie mehrere Stunden lang fortzusetzen; aber man braucht nicht die Zersetzung der ganzen Probe abzuwarten, denn es findet keine partielle Zerlegung statt; das Unzersetzte ist von gleicher

Beschaffenheit als vor der Operation, und sein Gewicht kann abgezogen werden.

a) Wir werden das in der Kugel Zurückgebliebene erst zersetzen. Die Masse wird, vermittelst Wasser, in ein Glas gebracht und es wird ein Wenig Salpetersäure zugesetzt, um das sich gebildete salzsaure Blei besser aufzulösen. Nachdem das Wasser und die Säure nichts mehr davon auflösen, ist der Rückstand ein Gememge von salzsaurem Silber und unzersetzter Probe. *α)* Ersteres wird mit kaustischem Ammoniak ausgezogen, woraus es mit Salzsäure niedergeschlagen, gewaschen, getrocknet und gewogen wird. Die Auflösung enthält jetzt Eisen-, Nickel-, Kupfer- und Bleioxyd mit Salzsäure verbunden. *β)* Das Blei wird mit Schwefelsäure niedergeschlagen und die Auflösung zum Verjagen der freien Säure mit dem Bleiniederschlage abgedampft, weil sie sonst Blei in der Auflösung zurückhält. Wasser läſst dann das schwefelsaure Blei unaufgelöst zurück. Die Quantität des Blei's wird darnach berechnet. *γ)* Die Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisirt und das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Natron niedergeschlagen. *δ)* Die Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure stark sauer gemacht, das Kupfer mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen und so, wie ich es im fünften Beispiele angeführt habe, behandelt. *ε)* Die rückständige Flüssigkeit wird zum Verjagen des Schwefelwasserstoffs gekocht, mit Ammoniak übersättigt, worauf kaustisches Kali zugesetzt wird, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Man filtrirt dann die Flüssigkeit und läſst das Nickeloxyd auf dem Filtrum, wäscht, trocknet und glüht es. *ζ)* Die rückständige Flüssigkeit ist roth oder farbenlos. Sie wird abgedampft, bis sich alles Ammoniak verflüchtigt hat, wobei es Kobalt-Superoxyd absetzt, welches, aufs Filtrum genommen, wohl gewaschen und stark geglüht, Kobaltoxyd giebt. Nach dem Gewicht der Oxyde des Nickels und des Kobalts wird die Quantität dieser Metalle berechnet.

b) Die saure Flüssigkeit, in welcher das Gas aufgefangen wurde, wird erhitzt, bis daſs der Ueberschuſs

von Salzsäure-Superoxydul entwichen ist. Am Boden liegt ein Gemenge von antimonichter Säure und Schwefel, welches abgeschieden wird. In der Auflösung sind Salzsäure, Schwefelsäure und Arseniksäure enthalten. Man sättigt sie mit kaustischem Ammoniak, um sich zu überzeugen, dafs die Säuren nichts Aufgelöstes enthalten, welches von Alkali niedergeschlagen werden kann. Man setzt darauf wieder einen Ueberschufs von Säure zu, und die Schwefelsäure wird mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen, wobei der arseniksaure Baryt in der überschüssigen Säure aufgelöst bleibt. Die überflüssig zugesetzte Baryterde wird mit Schwefelsäure gefällt, die Flüssigkeit filtrirt und die Quantität der Arseniksäure auf folgende Art bestimmt: Nachdem die Quantität der übrigen Bestandtheile gefunden ist und man also vom Verlust zur Quantität des Arseniks schliefsen kann, löst man $1\frac{1}{2}$ bis 2 Mal so viel reines Eisen (z. B. gewöhnlichen Eisendrath) in Salpetersäure auf, mischt diese Auflösung mit der eben erwähnten Flüssigkeit und fällt sie mit kaustischem Ammoniak. Der Niederschlag enthält dann die Arseniksäure in Verbindung mit dem Eisenoxyd. Wenn 100 Th. Eisen, mit Abzug von $\frac{1}{2}$ pC. Kohlenstoff, 143,5 Th. Eisenoxyd geben, so ist alles, was der gewaschene und geglühete Niederschlag mehr wiegt, Arseniksäure, aus deren Quantität das Arsenik berechnet wird *).

c) Das Gemenge von Schwefel mit antimonichter Säure wird auf die Art zerlegt, dafs man letztere in concentrirter Salzsäure auflöst, und den Schwefel, welcher unaufgelöst zurückbleibt, erst mit Salzsäure, dann mit Wasser wäscht und darauf wiegt. —

Die saure Flüssigkeit wird mit Wasser niedergeschlagen. Die antimonichte Säure wird aufs Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und geglüht, und das Durchgegangene wird zum geringeren Volumen abgedampft, wor-

*) Eine ausführlichere Beschreibung der in diesem Beispiele angeführten Methode findet man in Schweigger's und Meinecke's Journal, B. 32. p. 156.

auf die noch darin rückständige Menge Antimon durch blankes Eisen gefällt, gewaschen, getrocknet und gewogen wird. Sein Gewicht zu dem in der antimonichten Säure enthaltenen addirt, macht den Antimongehalt aus. Man kann auch gleich alles Antimon aus der sauren Flüssigkeit mit Eisen fällen.

Ich habe in den hier angeführten Beispielen alle die Fälle, welche am gewöhnlichsten eintreffen, zusammenzustellen gesucht. Für diejenigen, welche hier nicht aufgenommen sein können, oder für verwickelte Fälle, wobei die hier angegebenen Methoden nicht passen dürften, muſs ein jeder die Eigenschaften der Körper, deren Anwesenheit er ausgemittelt hat, und sein individuelles Vermögen, eigene Methoden zu ihrer Abscheidung auszufinden, zu Rathe ziehen, wobei die Regel zum Grunde liegen muſs: daſs die beste analytische Methode diejenige ist, deren Precision von der Geschicklichkeit des Operators in der Ausführung am wenigsten abhängt.

Bei einer jeden Analyse entsteht, durch die Mannigfaltigkeit der Prozesse, ein Verlust, dem man nicht entgehen kann, welcher bei geübteren Chemikern selten zu 2 pC. geht und gewöhnlich zwischen 1 und $1\frac{1}{2}$ pC. variirt, aber welcher, wenn man nur 2 oder 3 Körper zu trennen hat, nicht zu $\frac{1}{2}$ pC. gehen muſs. Man darf nicht nach Gutdünken diesen Verlust mit einem proportionalen Zusatze zu allen Bestandtheilen corrigiren; denn er trifft oft einen Stoff mehr als den anderen, und eine Analyse, deren Resultat der Menge der angewandten Probe gerade entspricht, ist öfters weniger zuverläſsig, als diejenige, wo ein gröſserer Verlust aufrichtig angegeben ist.

Geht der Verlust über 2 pC. und keine Umstände während der Operation geben Anlaſs, diesen von einem Fehler in der Analyse herzuleiten, so hat man einen Gehalt von Alkali und bisweilen eine Säure, die dann gewöhnlich Fluſssäure ist, im untersuchten Stoffe zu vermuthen. Im letzteren Fall leidet das Fossil durch Glühen immer einen groſsen Verlust, welcher sich durch eine noch länger fortgesetzte Hitze vermehrt.

Ein anderer Umstand, bei der Zusammenstellung des Resultats der Analyse, ist ein vermehrtes Gewicht. Bei ungeübten Chemikern zeigt dieses unvollkommenes Auswaschen der Präcipitate an, und ist ein gröſserer Fehler als der Verlust. In den Händen erfahrener Chemiker rührt ein vermehrtes Gewicht davon her, daſs, wenn ein Fossil Oxydule von Eisen, Mangan, Kobalt u. s. w. enthalten hat, so giebt das Resultat der Analyse gewöhnlich die Quantität Oxyd an, welche davon gebildet worden ist, dessen Ueberschuſs von Sauerstoff dann abgerechnet werden muſs. Dieser Umstand ist oft versäumt worden und hat nicht selten beigetragen, gröſsere Verluste zu verbergen. Noch eine Ursache kann eine im Resultate fehlerhaft vermehrte Menge bewirken, wenn sich nämlich, beim Niederschlagen eines Oxyds oder einer Erde, ein basisches Salz, z. B. von Schwefelsäure, Salzsäure oder irgend einer anderen beim Versuch zugesetzten Säure, gebildet hat, die sich in der Glühung entweder nicht zersetzt oder erst bei einer Temperatur, bis zu welcher man die Glühhitze der zum Wiegen bestimmten Körper gewöhnlich nicht erhöht. Man kann ziemlich sicher sein, daſs sich beim Niederschlagen mit kaustischem Ammoniak solche basische Salze bilden, wenn das Ammoniak nicht überschüssig zugesetzt und die Flüssigkeit nicht mit dem Niederschlage eine Weile macerirt wird. Ich habe schon angeführt, daſs, wenn thonhaltige Mineralien mit Kali behandelt werden, man gewöhnlich einen Ueberschuſs im Gewicht der Thonerde durch einen Rückhalt von Kali erhält.

Bei der Zusammenstellung des Resultats der Analyse muſs man vorzüglich auf die Uebereinstimmung desselben mit den Gesetzen der chemischen Proportionen seine Aufmerksamkeit richten *). Wenn diese Uebereinstimmung fehlt, ist es ein Beweis, daſs das Resultat der Analyse fehlerhaft ist, und giebt dann Anlaſs nachzusuchen, wo der Fehler liegt. Wenn das Resultat mit diesen Gesetzen in Wi-

*) Der Leser findet die hier angeführten Proportionsgesetze im vierten Theil.

derspruch steht, es sogleich als eine Ausnahme oder als ein Beweis gegen die Richtigkeit dieser Gesetze zu erklären, zeigt nur Unbekanntschaft mit den Schwierigkeiten, immer genaue Resultate zu erhalten, an. Es kann endlich auch eine solche fehlende Uebereinstimmung mit den chemischen Proportionen theils davon herrühren, daſs man zur Analyse keine reine Probe oder nur ein mechanisches Gemenge anwandte; theils von der Zusammenkrystallisirung isomorpher Körper, die unter sich keine bestimmte chemische Verbindung bilden.

Die quantitative Bestimmung gasförmiger Bestandtheile in den Mineralien oder anderen festen Körpern geschieht auf mehrere Art: Entweder wird das Gas auf dem nassen Wege durch eine Säure ausgetrieben, z. B. kohlensaures Gas mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, oder durch Glühen. Im ersteren Fall wird ein gläserner Kolben mit einem Theil verdünnter, von salpetrichter Säure befreiter Salpetersäure gewogen, und man wiegt darauf die Probe, am liebsten in dichten gröſseren Stükken, ab, die in den Kolben behutsam eingelegt werden, so daſs kein Umherspritzen statt findet. Man stellt den Kolben auf die Neige, und in seinen Hals wird eine, gleichfalls vor dem Versuche gewogene, mit geglühetem, salzsaurem Kalk gefüllte gläserne Röhre angebracht. In dieser Röhre setzt das Gas alles mitgeführte Wasser ab, und man kann gegen das Ende der Operation die letzten Rückstände des Gases durch Wärme austreiben, ohne einen Verlust an Wasser zu befürchten. Was jetzt der ganze Apparat weniger wiegt, als das zusammengenommene Gewicht des Kolbens, der Säure, der Probe und der Röhre, ist entwichenes Gas.

Wenn ein Gas durch Glühen ausgetrieben wird, geschieht es in einem solchen kleinen Destillations-Apparate, worin man, um den Wassergehalt zu bekommen, Mineralien glüht. Wenn sowohl Gas als Wasser auf einmal von der Hitze ausgejagt werden, verfährt man folgendermaſsen. Eine gläserne Röhre wird an einem Ende zugeschmolzen und daselbst zu einer kleinen Kugel von passender Gröſse

ausgeblasen. In dieser Kugel wird die Probe gewogen. Die Röhre wird darauf, in geringem Abstande von der Kugel, vor einer Lampe zu einer schmäleren Röhre ausgezogen und zugleich so umgebogen, daſs das Ganze die Gestalt einer kleinen Retorte mit schmalem Halse erhält. Sie wird nun wieder gewogen, wodurch, nachdem das Gewicht der Probe bekannt ist, das Gewicht der kleinen Retorte auch ausgemittelt wird. Zu dieser Retorte wird eine in beiden Enden offene Vorlage geblasen, von welcher man das eine durch eine Cautschuksröhre mit der Retorte, deren Mündung darin eingeführt wird, verbindet; das andere aber endigt sich in einer kleinen, mit salzsaurem Kalke gefüllten Röhre *). Die Vorlage und die Röhre mit salzsaurem Kalk werden gewogen. Das Gas und das Wasser werden zusammen ausgetrieben, aber nur das Gas hat Gelegenheit zu entweichen; was also der Apparat nachher weniger als vor dem Versuche wiegt, ist das Gewicht des Gases, und was die kleine Retorte weniger als vorher wiegt, ist das gemeinschaftliche Gewicht des Gases und des Wassers. Es bleibt gewöhnlich ein Wassertropfen in der Röhre der Retorte zurück, diese wird dann auſserhalb der Vorlage abgeschnitten und mit dieser gewogen, wonach sie herausgenommen, getrocknet und ihr Gewicht abgezogen wird. Was die Vorlage und die Röhre mit salzsaurem Kalk mehr als vor dem Versuche wiegen, ist Wasser, dessen Gewicht, zu dem des entwichenen Gases gelegt, demjenigen, was der mit dem abgeschnittenen und getrockneten Ende zusammengewogene Apparat verloren hat, entsprechen muſs, wenn sonst der Versuch richtig ausgeführt ist. Ist das auszutreibende Gas Ammoniak, so muſs die Röhre mit geschmolzenem und krystallwasserfreiem Kalihydrat gefüllt werden, weil das Ammoniakgas vom Kalksalze absorbirt wird. Diese Art analytischer Versuche sind bei Analysen von Braunsteinsarten, kohlensauren Metallsalzen u. s. w. nöthig.

*) Man findet diesen Apparat abgebildet und beschrieben in Schweigger's und Meinecke's Journal, B. 31. S. 264.

2. Allgemeine Regeln für die Untersuchung der Gase.

Gasförmige Stoffe, die man untersuchen will, werden am besten über Quecksilber aufgefangen, aber wenn dieses für Manche zu kostbar sein kann, so begnügt man sich, sie über Wasser aufzufangen, und man kann dabei ziemlich richtige qualitative Resultate erhalten, obgleich sie in quantitativer Hinsicht nicht auf völlige Genauigkeit Anspruch machen können. Mit einer kleinen Uebung im Rechnen, kann man jedoch zu einem ziemlich zuverlässigen Resultate gelangen, wenn man das gefundene Resultat nach dem corrigirt, was ich im ersten Theil über die Quantität von Wassergas in einer damit gesättigten Luft angeführt habe. Dieses ist jedoch weit weniger sicher als die Behandlung der Gase über Quecksilber, welches in den meisten Fällen beim Anstellen genauer Versuche unumgänglich nothwendig ist.

Bei der Untersuchung von Gasgemengen hat man zu bestimmen: *a)* Das Volumen des ganzen Gemenges und *b)* die Qualität und das relative Volumen der Bestandtheile. Das Volumen wird in einem schmalen, cylindrischen, gradirten, am besten nach den Decimalabtheilungen des Cubikmeters eingetheilten gläsernen Gefäſse bestimmt, mit Beobachtung, daſs die Flüssigkeit, sei sie Wasser oder Quecksilber, auſserhalb und innerhalb des Gefäſses, gleich hoch stehe, mit Beobachtung der Barometerhöhe und des Thermometerstandes, und daſs das Thermometer eine Weile am Messungsgefäſse aufgehängt war. Man muſs dabei, wenn das Maaſs des Gasvolumens bestimmt wird, das Volumen des gefundenen Barometer- und Thermometerstandes zu einem gewissen Barometer- und Thermometerstande reduciren, z. B. 0,76 Meter Barometerhöhe und zu 0° Temperatur, und es wäre zu wünschen, daſs alle Chemiker ihre Angaben auf diesen fixirten Punkt reduciren wollten, damit man, ohne Mühe, sogleich zwischen verschiedenen Versuchen eine Vergleichung anstellen könnte. Ich habe übrigens im vierten

Theil, in dem Artikel Messen, näher beschrieben, was hierbei beobachtet werden muſs.

Man untersucht die qualitative Zusammensetzung eines Gasgemenges mit folgenden Reagentien: *a)* Im Wasserstoffgas-Eudiometer, entweder mit Wasserstoffgas, wenn man glaubt, daſs es Sauerstoffgas enthält, oder mit Sauerstoffgas, wenn man glaubt, daſs es brennbare Gasarten enthält. Enthält es nun so kleine Beimischungen von Sauerstoff oder Wasserstoff, daſs sie allein nicht verpuffen, so führt man darauf ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas ein, worin nach Bedarf die Menge des einen oder des anderen vorwaltet und dessen relative Quantitäten genau bestimmt sind, läſst dann einen elektrischen Funken durchschlagen, und bemerkt, ob die Condensation gröſser ist, als sie von diesem Gemenge hätte sein sollen. In diesem Fall wäre auch ein Theil des Probegases verbrannt. *b)* Eine Auflösung von neutralem schwefelsauren oder noch besser von salzsaurem Eisenoxydul. Es löst nitröses Gas sehr schnell und mit schwarzer oder schwarzbrauner Farbe auf. *c)* Eine Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd; sie wird von Schwefel und phosphorhaltigen, brennbaren Gasen schwarz. *d)* Baryt- oder Kalkwasser saugt kohlensaures Gas mit Trübung, aber Schwefelwasserstoffgas ohne Trübung ein. *e)* Braunes Blei-Superoxyd absorbirt schweflichtsaures Gas. *f)* Kali- oder Natronhydrat saugen alle saure Gase ein. Von Cyanogène werden sie schwarz. *g)* Borax absorbirt alle sauren Gase, auſser kohlensaures Gas und Schwefelwasserstoffgas. *h)* Salzsaures Silberoxyd absorbirt Ammoniakgas, Schwefelwasserstoff- und Phosphorwasserstoffgas, und entwickelt mit den beiden letzteren salzsaures Gas, ohne auf andere Gase zu wirken. *i)* Geschmolzene salzsaure Kalkerde und krystallisirte Boraxsäure absorbiren Ammoniakgas, mit Hinterlassung der meisten anderen Gasarten. *k)* Krystallisirte Boraxsäure entzieht das kieselhaltige Fluſsspathsäuregas anderen sauren Gasen, womit es gemischt sein kann. *l)* Salzsäure-Superoxydul (Chlor) condensirt im Finstern ölbildendes Gas und die Dämpfe von brenzlichem

Oel, und läſst Kohlenwasserstoffgas im Minimum zurück, zu dessen Condensation nachher Tageslicht erforderlich ist. Am Sonnenlicht explodirt es heftig; das überschüssige Superoxydul wird mit Kalihydrat weggenommen. *m)* Kalium scheidet Kohlenoxydgas von Kohlenwasserstoffgas ab, wenn es im Gase erhitzt wird. Es wird auf Kosten des Kohlenoxyds oxydirt, condensirt es gänzlich und läſst das Kohlenwasserstoffgas zurück. *n)* Unverbrennlichkeit und Abwesenheit aller Reaction, zeigt Stickstoffgas an. *o)* Man pflegt auch durch Einführung verschiedener mit Reagentien bestrichener Papiere, die im Gas aufgehängt werden, ihre Zusammensetzung zu erforschen, z. B. blaues oder geröthetes Lackmuspapier, wenn man sehen will, ob das Gas sauer oder alkalisch ist; in eine Auflösung von Eisenvitriol getauchtes Papier, wenn man sehen will, ob das Gas Blausäure enthalte u. s. w.

Für die quantitative Untersuchung kann schwerlich eine andere Regel angegeben werden, als daſs man sich dieser Reagentien, jedes für sich, auf eine solche Art bedient, daſs die von ihnen verursachte Absorbtion die Menge eines jeden Gases für sich bestimmen kann.

Die Untersuchung gasförmiger Stoffe, von einer mit ihrer Ausführung hinreichend bekannten Person angestellt, giebt die sichersten aller Resultate, weil, bei der Vergleichung der relativen Volume der Gase, die Fehler schwerlich so groſs werden können, daſs nicht das rechte Verhältniſs, nach den Gesetzen der chemischen Proportionen, sogleich eingesehen wird. Aber wenn man bei einer Analyse einen Bestandtheil nach dem Gewichte und den anderen durch Messung in Gasform und Reduction auf Gewicht bestimmt, so können gröſsere Fehler begangen werden, als wenn die Bestimmung beider nach Gewicht geschieht. Es treten jedoch bisweilen Fälle ein, in denen dieses geschehen muſs, und dabei ist die gröſste Genauigkeit nöthig. Hierbei ist es nothwendig, eine richtige Kenntniſs des eigenthümlichen Gewichts des Gases zu haben, dessen Gewicht man bestimmen will.

3. Untersuchung der Mineralwasser.

Durch den Gebrauch in der Medezin, welchen man von gewissen salzhaltigen Quellen gemacht hat, haben diese Analysen, besonders für die medizinische Chemie, ein bedeutendes Interesse gewonnen. Diejenigen Stoffe, welche man gewöhnlich in den Wassern schwedischer Quellen aufgelöst findet, sind: salzsaures Natron mit salzsaurem Kali gemischt, salzsaure Kalkerde und Talkerde (seltener ein kleiner Gehalt von schwefelsaurem Alkali oder von Gyps), kohlensaures Alkali, kohlensaure Kalkerde, kohlensaure Talkerde, kohlensaures Eisenoxydul, dann und wann kohlensaures Manganoxydul, und in allen ein Gehalt an Kieselerde, die ohne Einwirkung einer Säure oder eines Alkali's aufgelöst ist. Zu diesen kann man für das Wasser gröſserer Städte salpetersaures Kali, salpetersaure Kalkerde und salpetersaure Talkerde legen.

Wenn diese Wasser bisweilen auf freie Säure reagiren, enthalten sie eine geringe Quantität Kohlensäure, welche dann das Auflösungsmittel kohlensaurer Erden ist. Einige Wasser enthalten auch Schwefelwasserstoffgas, aber in so geringer Menge, daſs seine Anwesenheit auf keine andere Art entdeckt werden kann, als daſs man ein Glas zur Hälfte mit Wasser füllt, es mit der Hand bedeckt und das Wasser stark umschüttelt, worauf man das geöffnete Glas schnell unter die Nase hält, worauf man einen schwachen Geruch von Schwefelwasserstoffgas zu bemerken pflegt.

Alle schwedischen Wasser enthalten zugleich einen Theil des auflöslichen Stoffes im Humus, welchen wir Extractivstoff zu nennen pflegen; die meisten enthalten so wenig, daſs ihre Farbe nicht dadurch leidet, aber das eingekochte Wasser nimmt immer gegen Ende der Operation davon eine gelbbraune Farbe an. Einige, z. B. Porla, enthalten so viel davon, daſs das Wasser eine weingelbe Farbe hat. Unsere Gesundbrunnen enthalten übrigens Stickstoffgas ohne Sauerstoffgas, welches letztere unter ihren Lauf durch die Quellader von Eisen oder

Extractivstoff absorbirt worden ist, und gewöhnlich ist der Stickstoffgehalt gerade so groſs, wie er in einem Wasser sein muſs, welches mit atmosphärischer Luft imprägnirt ist, aber dessen Sauerstoffgehalt in einem verstopften Gefäſse verzehrt worden ist, ohne daſs sein Platz von mehr Stickstoffgas hätte ersetzt werden können. Je längere Zeit das Wasser auſserhalb der Ader gewesen ist, desto mehr ist dieses Verhalten verändert.

Uebrigens variirt der Gehalt aufgelöster Stoffe in diesem Wasser gar sehr; z. B. die Heilquelle von Loka enthält gewiſs das reinste bisher bekannte Quellwasser. Die Brunnen in Stockholm enthalten eine bedeutende Menge Salpeter; die Heilquelle in Runnaby enthält schwefelsaures Eisenoxydul; unsere gewöhnlichen Mineralbrunnen, z. B. Medevi, Sätra, Ramlösa, Porla u. a. m., enthalten kohlensaures Eisenoxydul, einige mit und einige ohne Alkali. Die Heilquellen um Stockholm, eben so wie vermuthlich die St. Ragnildoquelle bei Söderköping, sind nur als Springquellen anzusehen, deren Gehalt an kohlensauren Erden etwas gröſser ist als in den gewöhnlichen.

Ausländische Heilquellen, besonders die deutschen, sind öfters mit fremden Stoffen stark beladen. Viele davon enthalten eine Quantität kohlensaures Gas, die dem Volumen des Wassers entspricht, z. B. das Selter-, Pyrmonter- und Fachingerwasser; andere wieder enthalten groſse Quantitäten Schwefelwasserstoffgas, mit Kohlensäure und Stickstoffgas gemischt, z. B. das Aachener Wasser.

Die Quantität von Salzen ist in diesen Wassern gegen die in den unsrigen befindlichen sehr bedeutend. Das Fachinger-, das Geilennauer- und das Selterwasser enthalten sehr viel kohlensaures Natron. Das Pyrmonter-, das Meinberger- und das Spaawasser enthalten bedeutende Mengen an kohlensaurem Eisenoxydul. Die Seidlitzer und Seidschützerbrunnen groſse Mengen schwefelsaurer und salzsaurer Talkerde u. s. w.

Man theilt die Wasser der Heilquellen gewöhnlich in eisenhaltige, alkalische, salzige und hepatische oder schwe-

schwefelhaltige ein. Verschiedene Wasser können zu mehreren dieser Klassen auf einmal gehören; aber man stellt sie nach dem vorherrschenden Charakter auf. Die schwedischen und die bei uns gebräuchlichsten ausländischen Mineralwasser sind folgende:

1) Eisenhaltige, welche wieder in: *a)* rein eisenhaltige, wie z. B. Medewi, Pyrmonter; und in *b)* eisenhaltige alkalische, wie z. B. Porla, Sätra, Ramlösa, Adolfsberg, Spaa, Eger und Marienbad, eingetheilt werden.

2) Alkalische: z. B. Carlsbad, Marienbad, Bilin, Fachinger und Selter. Hierher können wir auch die Heilquellen bei Stockholm, in Ansehung ihres Gehalts an kohlensauren Erden, welche darin den Hauptbestandtheil ausmachen, rechnen.

3) Salzige: z. B. das Seidschützer, Seidlitzer, salziges Pyrmonter und Epsomer Wasser.

4) Hepatische: z. B. das Aachener.

Wenn man einige auf Salzkochen versuchte Brunnen, und einige neulich wieder aufgeräumte Quellen, wo lange liegen gebliebene organische Stoffe durch ihre Verwesung einen geringen Gehalt an Schwefelwasserstoff bilden, welcher binnen einigen Jahren meistens verschwunden ist, ausnimmt, so kennen wir in Schweden keine Quellen der zwei letzteren Klassen.

Ich werde hier einige Vorschriften zur Untersuchung der Mineralwasser geben, so wie man sie zu machen nöthig hat und so wie ich sie bei den vielen schwedischen Mineralwassern, die ich zu analysiren Gelegenheit hatte, ausgeübt.

Diese Untersuchung geschieht, so wie die vorher erwähnten, qualitativ und quantitativ. Erstere wird mit Reactionsproben gemacht, durch welche man ohne bedeutende Mühe einigermaſsen entdeckt, welche Stoffe ein Wasser enthält, und ein gewohntes Auge beurtheilt von der Stärke der Reaction die gröſsere oder geringere Reichhaltigkeit des Wassers.

Die Untersuchung der Mineralwasser mit reagirenden Mitteln.

Man beobachtet: *a)* die Farbe und die Klarheit des Wassers; *b)* seinen Geruch auf die schon angeführte Art, um Schwefelwasserstoffgas zu entdecken; *c)* seinen Geschmack, welcher dintenartig, salzig oder bitter sein kann. Dabei muſs man erinnern, daſs der unangenehme Nebengeschmack, den mehrere Heilquellen des Morgens zu haben scheinen und den man am Tage nicht entdeckt, nur der verschiedenen Disposition des Geschmacksorgans nach verschiedenen Tageszeiten gehört, und nichts beweiset. *d)* Ob das Wasser eine gröſsere Menge flüchtiger Stoffe enthält, wird auf folgende Art entdeckt: Eine Bouteille wird mit dem zur Prüfung bestimmten Wasser gefüllt, die Hälfte davon wird ausgegossen. Man setzt den Daumen vor die Oeffnung und schüttelt die Bouteille stark einige Minuten lang, kehrt sie dann mit dem Halse nach unten, und ziehet den Daumen so viel zurück, daſs man sehen kann, ob etwas Wasser ausflieſsen will, welches man dann in ein Glas fallen läſst, um seine Menge ungefähr zu bestimmen. Man muſs dabei beobachten, daſs die Bouteille so gehalten wird, daſs sie während des Schüttelns so wenig als möglich von der Hand erwärmt wird, damit nicht eine bloſse Erweiterung der in der Bouteille eingeschlossenen Luft eine Irrung in dem Resultat bewirken möge. Die einzige schwedische Quelle, welche mir auf diese Art irgend ein bemerkenswerthes Zeichen von entwickelten gasförmigen Stoffen gegeben hat, ist Porla.

Nachdem diese Proben, wenn es möglich ist, bei der Quelle gemacht sind, stellt man die eigentlichen Reactionsproben auf folgende Art an:

Man nimmt 13 Weingläser, von welchen 10 mit frischem, zur Prüfung bestimmtem Wasser und 3 mit Probewasser, welches wenigstens eine halbe Stunde gekocht hat und nach dem Abkühlen durch Löschpapier filtrirt

wurde, gefüllt werden. Man tröpfelt folgende Reagentien, jedes in ein Glas, ein:

1) Lackmustinktur (von warmen Branntwein und Lackmuskuchen gemacht. Der Branntwein bewirkt, dafs sie sich nicht verändert und lange aufbewahrt werden kann). Wenn das Wasser von einigen wenigen Tropfen einen Stich ins Rothe bekommt, so zeigt es freie Säure an; nimmt es, mit mehr Tinktur versetzt, eine blauere Farbe an, so ist die Quantität der Säure geringe, und wenn das geröthete Wasser nach 12 bis 24 Stunden wieder blau wird, und man in einem der Gläser, die gekochtes Wasser enthalten, keine rothe Farbe von der Lackmustinktur bewirkt wird, so war die Säure Kohlensäure. Eine dunkele Röthe, die nicht vergeht, zeigt ein Metallsalz an.

2) Kalkwasser, sättigt die freie Kohlensäure und wird zu neutraler, kohlensaurer Kalkerde niedergeschlagen, wobei die in der Kohlensäure aufgelösten Erden und Metalloxyde zugleich niedergeschlagen werden. Enthielt das Wasser freie Kohlensäure, so wird der Niederschlag wieder aufgelöst, wenn man eine hinreichende Quantität des Probewassers zugiefst, welches man am leichtesten auf die Art sieht, dafs man anfängt, ein Paar Tropfen Kalkwasser einzutröpfeln, welche dann eine sogleich verschwindende Trübung verursachen. Enthält das Wasser im Gegentheil nur saure, kohlensaure Erden (Bicarbonate) und keine freie Kohlensäure, so bleibt die vom Kalkwasser erzeugte Trübung, man mag noch so viel vom Probewasser zusetzen. Dieses ist mit den meisten schwedischen kohlensäurehaltigen Wassern, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, der Fall.

3) Fernambucktinktur, wird gelbbraun bis schön hochroth, wenn das Wasser ein Alkali oder eine kohlensaure Erde enthielt.

4) Salzsaure Baryterde, schlägt schwefelsaure Baryterde nieder. Ein alkalisches Wasser mufs, ehe die Barytauflösung zugesetzt wird, mit Säure gemischt werden, um die Reaction des Alkali's auf das Barytsalz zu verhindern.

Wenige schwedische Wasser enthalten schwefelsaure Salze in einer etwas bedeutenden Menge.

5) Salpetersaures Silberoxyd, zeigt salzsaure Salze an, von welchen es als eine dünne, weiſse Wolke niedergeschlagen wird. Ist der Niederschlag im ersten Augenblick schwarz oder braun, so zeigt es Schwefelwasserstoff an, bisweilen nimmt die überstehende Flüssigkeit nach einer Weile eine weinrothe Farbe an und behält ihre Durchsichtigkeit; dieses rührt von einem Stoffe her, welcher, nach Hermbstädts Versuchen, sauer und flüchtig sein soll; er muthmaſst, es sei Schwefel- oder Phosphorwasserstoff. Hermbstädt hat diesen Stoff sowohl im Wasser der Ostsee, als in dem daraus durch Destillation erhaltenen Wasser, gefunden.

6) Kleesaures Ammoniak oder saures kleesaures Kali, schlägt kleesaure Kalkerde nieder, die sich nur langsam zu Boden setzt.

7) Die filtrirte Flüssigkeit wird mit basischem phosphorsauren Ammoniak versetzt, welches die Anwesenheit von Talkerde entdeckt.

8) Kaustisches Alkali, schlägt Erd- und Metallsalze nieder. Ein weiſser Niederschlag, der nach einer Weile gelb wird, zeigt einen Eisengehalt an, oder auch eine Menge Extractivstoff, welcher die niedergeschlagene Erde färbt.

9) Neutrales kohlensaures Kali, schlägt diejenigen Erd- und Metallsalze, worin die Säure nicht Kohlensäure ist, nieder.

10) Cyan-Eisen-Kalium, giebt in eisenhaltigen, alkalischen Wassern der Flüssigkeit eine grüne Farbe, und es setzt sich ein blaugrüner Niederschlag nach einigen Stunden ab. Enthielt das Wasser nicht Alkali, oder wird dieses zuerst mit einer Säure gesättigt, so nimmt der Niederschlag sogleich eine blaue Farbe an. — Im gekochten Wasser reagirt das Cyan-Eisen-Kalium nicht, wenn das Eisen in Kohlensäure aufgelöst war. Das rothe Cyan-Eisen-Kalium ist noch empfindlicher als das gelbe, weil das

Eisen in den Quellwassern nur als Oxydul enthalten ist, und daher mit jenem sogleich Blau erzeugt.

11) Neutrales salzsaures Goldoxyd, wird, nach Ficinus, von eisenhaltigen Wassern getrübt und setzt reducirtes Gold ab, welches auch in den Wassern, die für Blutlauge und Galläpfel nicht reagiren, sichtbar ist. Die freie Säure muſs jedoch erst mit kohlensaurem Natron gesättigt sein.

12) Galläpfelsäure oder, in Ermangelung davon, eine spirituöse Infusion von Galläpfeln, bringt in eisenhaltigem, eben aus der Quelle geschöpftem Wasser im ersten Augenblick keine Veränderung hervor, aber es färbt sich das Wasser allmählig immer mehr und mehr. Helle Purpurfarbe, die sich nach mehreren Stunden nicht vermehrt, zeigt einen sehr geringen Eisengehalt an. Unsere gewöhnlichen eisenhaltigen Wasser geben einen dunkelen Purpur, und die stärkeren eine schwarzbraune Farbe. Diejenigen Wasser, welche viel Alkali enthalten, geben eine schmutzige Farbe, zwischen grün und dunkelbraun. Wasser, welches so wenig Eisen enthält, daſs es von der Galläpfeltinktur allein nicht entdeckt wird, reagirt, nach Phillips, dann merkbar, wenn ein wenig Kalkwasser oder noch besser, wenn eine Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser zugesetzt wird.

Wenn die Galläpfelsäure im gekochten Wasser keine Purpurfarbe hervorbringt, so war das Eisenoxydul in Kohlensäure aufgelöst, und wenn das gekochte Wasser nach einigen Stunden mit der Galläpfelsäure eine meergrüne Farbe annimmt, so enthielt es Alkali. Diese Reaction ist so empfindlich, daſs die kleinsten Quantitäten Alkali davon entdeckt werden. Es ist für diese Probe nöthig, das Wasser lange gekocht zu haben, weil sonst ein Gehalt von kohlensaurer Talkerde die Ursache zur alkalischen Reaction sein kann.

Man hat auſserdem eine Menge anderer Reagentien vorgeschrieben, aber ich habe von ihrem Gebrauch keinen Aufschluſs gewonnen, und nie mehr, als die jetzt aufge-

zählten, nöthig gehabt. — Wenn man nun die durch die Reaction gefundenen Stoffe zusammenstellt, so findet man leicht, welche davon mit einander hätten verbunden sein können, und da man sie nach den bekannten stärkeren Verwandtschaften zusammenpaart, so wird man in den Stand gesetzt, ungefähr anzugeben, welche Salze das Wasser enthält.

Probe auf die festen Bestandtheile des Wassers.

In einer Schale von ächtem Porzellan oder Glas, die man mit Papier bedeckt hat, dampft man bei einer gelinden Wärme, die niemals bis zum Kochen kommen darf, genau abgemessene oder gewogene Quantitäten des Probewassers ab, bis die Masse fast bis zur Trockene gekommen ist. Enthielt das Wasser viel Gas, so muſs es entweder 48 Stunden in der Luft gelassen werden, oder die Schale wird während des Anfangs der Abdampfung mit einem Glase bedeckt, von welchem das während des Aufbrausens Umhergespritzte abgespült werden kann. Man braucht sich nicht zu bemühen, es völlig einzutrocknen, um sein Gewicht zu bestimmen, welches, in Ansehung der Schwierigkeit, es ohne Verlust aus der Schale herauszunehmen, fruchtlos ist, wenn die Schale nicht von einer so abgepaſsten Gröſse ist, daſs sie erst mit der darin befindlichen trockenen Masse, und dann allein gewogen werden kann. Aber hierbei gewinnt man nicht viel, da die Masse noch viel Feuchtigkeit enthält, und nicht, ohne den Extractivstoff zu zerstören, getrocknet werden kann, wodurch das Resultat der Wiegung keinen Aufschluſs giebt.

1. Die Art, diese trockene Masse zu untersuchen, ist verschieden, je nachdem sie freies Alkali oder Erdensalze enthält. Ich werde dieses letztere zuerst voraussetzen.

A. Die Masse wird dann mit Alkohol übergossen, während einiger Stunden macerirt, durch ein gewogenes Filtrum filtrirt, und vermittelst Alkohol, mit Beihülfe einer Feder, so viel, wie man aus der Schale bringen kann, her-

ausgebracht, worauf sie auf dem Filtrum mit siedendheifsem Alkohol, so lange dieser etwas auflöst, gewaschen wird. Die Auflösung in Alkohol enthält salzsaures Kali und Natron, salzsaure Kalkerde und Talkerde, Extractivstoff, wovon sie mehrentheils eine rothe oder braungelbe Farbe hat, und aus einigen Wassern ein Harz, welches nach verschiedenen Quellen zu variiren scheint. Man dampft den Alkohol auf einer gewogenen, gläsernen Schale ab und wiegt den Rückstand. Er wird in Alkohol aufgelöst, wobei das Harz zurückbleibt. Enthielt das Wasser salzsaure Erdensalze, welches beinahe immer der Fall ist, wenn es kein Alkali enthält, so werden diese durch Kochen mit koklensaurem Natron niedergeschlagen. Ehe dieses geschieht, thut man am besten, ein Paar Tropfen kaustischen Ammoniaks zuzusetzen; bewirken diese einen Niederschlag, so kann dieser entweder phosphorsaure Kalkerde oder irgend eine eigentliche Erde sein und mufs untersucht werden. Sind diese Erden Kalkerde und Talkerde, so trennt man sie nach der oben im zweiten Beispiel gegebenen Vorschrift. Die mit Natron niedergeschlagene Flüssigkeit wird mit Salpetersäure gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen. Der Niederschlag wird auf ein gewogenes Filtrum genommen, gewaschen und strenge getrocknet. Er zeigt den Gehalt von Salzsäure an. Die mit Silber niedergeschlagene Flüssigkeit wird jetzt auf Kali geprüft; das Silber wird mit ein Wenig Kochsalz oder Salzsäure niedergeschlagen, die Flüssigkeit filtrirt, bis zur angehenden Krystallisation abgedampft, und so, wie ich es oben im dritten Beispiel gezeigt habe, mit dem Doppelsalze von Natron und Platinaoxyd vermischt. Man hat jetzt die Quantität von Kali, von Kalkerde, von Talkerde und von Salzsäure gefunden. Man rechnet die zur Sättigung der Erden erforderliche Menge von Säure ab. Die dann rückständige Säure ist mit Natron verbunden gewesen; auf diese Art findet man also den Natrongehalt, und kann dadurch die Quantität eines jeden dieser 4 Salze in wasserfreiem Zustande bestimmen. Der in Alkohol aufgelöste Extractivstoff geht

bei dieser Untersuchung verloren; aber es ist nicht möglich, seine Menge mit Genauigkeit zu bestimmen, denn er mischt sich überall ein und seine Bestimmung ist überdies bis jetzt von wenigem Interesse.

B. Das in der Schale Zurückgebliebene wird mit lauwarmen Wasser ausgespült, welches darauf über den im Filtrum (in *A.*) zurückgelassenen, in Alkohol unauflöslichen Rückstand gegossen wird, und man fährt fort warmes Wasser zuzugiefsen, so lange das Durchgegangene etwas Aufgelöstes enthält. Das sich nun auflösende besteht gewöhnlich in schwefelsauren Salzen von Kalkerde, Talkerde und Natron, selten von Kali. Diese werden auf die Art getrennt, dafs erst ein Tropfen Ammoniak zugesetzt wird, um zu sehen, ob sich ein Niederschlag bildet, welcher dann für sich untersucht werden mufs; hierauf werden die Erden mit kohlensaurem Natron und die Schwefelsäure mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen, worauf die Berechnung nach den so eben angeführten Grundsätzen gemacht wird.

C. Enthält die in Alkohol auflösliche Salzmasse zugleich salpetersaure Salze, so wird die Analyse verwickelt. Hat man die Quantitäte der Basen und der Salzsäure bestimmt, so kann man annehmen, dafs der Gehalt an Salpetersäure so grofs ist, dafs er gerade hinreicht, um den gefundenen Ueberschufs der Basen zu sättigen. Eine andere Methode, die Menge der Säure auszumitteln, wäre, ein gegebenes Gewicht der in Alkohol und Wasser auflöslichen Salze mit Kupferfeilspähnen und Salzsäure zu mischen, und entweder das sich bildende Stickstoffoxydgas aufzufangen, um von dessen Volumen das Gewicht der Salpetersäure zu berechnen, oder die Menge des aufgelösten Kupfers zu bestimmen und daraus die Menge der zerlegten Salpetersäure zu finden. Wenn sich in der Alkoholauflösung salpetersaure Salze finden, ist immer salpetersaures Kali unter den in Alkohol Unauflöslichen enthalten, worauf dann eine spezielle Rücksicht genommen werden mufs.

D. In den Wassern, worin man Gyps findet, mufs

man den in kaltem Wasser unaufgelösten Theil eine gute Weile mit dem 300fachen seines Gewichts Wasser am liebsten in kleinen Theilen auf einmal kochen. Das Wasser löst dann den Gyps auf. Die Auflösung wird abgedampft und das Salz in einem offenen Platinatiegel geglüht. Der Gyps hat gewöhnlich vor dem Glühen von einer Portion Extractivstoff eine gelbliche Farbe.

E. Dasjenige, was weder mit Alkohol, noch durch nachher zugegossenes Wasser von der Schale abgespült werden kann, wird mit ein Wenig Salzsäure abgelöst, womit man den in Wasser unauflöslichen, auf dem Filtrum in *B.* gebliebenen Theil auflöst. Es pflegt oft nützlich zu sein, noch vor der Auflösung dieser Masse den darin zurückgebliebenen Extractivstoff durch Glühen zu zerstören. Die Auflösung in Salzsäure enthält Eisen, Mangan, Kalkerde und Talkerde, welche nach schon früher gegebenen Vorschriften getrennt werden. In einigen Wassern findet man kohlensaure Strontianerde, flufssaure und phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaure Thonerde, wovon die im Ellenbogener Kreise in Böhmen befindlichen Mineralwasser bei Carlsbad, Königswart und Eger, Beispiele sind. Man bekommt die Strontianerde in der Analyse mit der Kalkerde zugleich, und sie wird von dieser getrennt, wenn sie in Salpetersäure aufgelöst und zur völligen Trockne abgedampft werden, wonach der Rückstand in absolutem Alkohol, welcher salpetersaure Strontianerde unaufgelöst zurückläfst, aufgelöst wird. Die Anwesenheit der Flufssäure wird entdeckt, wenn die in überschüssiger Salpetersäure aufgelöste Erden in einem mit einem reinen Uhrglase bedeckten Platinatiegel abgedampft werden, worauf nach dem Eintrocknen der Masse Zeichen dieser Säure auf dem Glase sichtbar werden; aber es ist unmöglich, den Gehalt an Flufssäure mit einiger Sicherheit zu bestimmen, besonders da er gewöhnlich äufserst geringe ist, und die Anwesenheit der Kieselerde das Bestimmen verwickelt macht. Wenn die Menge der Flufssäure nicht aufserordentlich geringe ist, so kann sie folgendergestalt bestimmt werden. Der in Wasser unauflös-

liche Rückstand wird in nicht sehr verdünnter Salpetersäure aufgelöst, filtrirt und mit recht wenigem Wasser ein oder ein Paar Mal ausgespült, worauf man der sauren Flüssigkeit, die man nicht durch Abdampfen concentriren darf, einige Tropfen von aufgelöstem Kali-Hydrat zusetzt, mit der Vorsicht, daſs die Säure nicht gesättigt werde; nach einer Weile setzt sich ein gallertartiger Bodensatz ab, den man auf ein gewogenes Filtrum nimmt und mit Spiritus wäscht. Stark getrocknet, enthält das so gewonnene kiesel-fluſssaure Kali 29,4 pC. Fluſssäure und 28,47 pC. Kieselerde. Die phosphorsauren Erden werden mit dem Eisenoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen. Die Thonerde wird mit Kali, welches auch seine Phosphorsäure aufnimmt, ausgezogen, und der phosphorsaure Kalk wird erhalten, wenn das Eisen entweder nach Herschels Methode, oder mit einer Auflösung von Cyan-Eisen-Kalium, wie vorher angeführt, abgeschieden wird. Salzsäure läſst Kieselerde, die oft genug den gröſsten Bestandtheil unserer Quellwasser ausmacht, unaufgelöst zurück.

2. Die Analyse alkalischer Wasser ist einfacher. Man raucht die in Wasser aufgelösten Salze bis zur Trockne ab, glüht und wiegt sie, worauf das Salz mit Essigsäure gesättigt und durch essigsauren oder salpetersauren Baryt, und, nachdem der Niederschlag abgeschieden ist, mit schwefelsaurem Silberoxyd gefällt wird. Hiebei ist jedoch zu bemerken, daſs man vor dem Niederschlagen mit salpetersaurem Silber Salpetersäure zusetzen muſs, damit kein essigsaures Silber niederfalle. Setzt man freie Salpetersäure vom Anfange zu, so hält es schwer, die niedergeschlagene schwefelsaure Baryterde von salpetersaurer Baryterde zu befreien. Man berechnet hiernach den Gehalt an schwefelsaurem und salzsaurem Salz; der Ueberschuſs ist kohlensaures Alkali. Diese Wasser enthalten bisweilen phosphorsaure Salze. Man entdeckt diese, wenn das Silber mit Salzsäure niedergeschlagen, die Auflösung filtrirt und in einer zugepfropften Flasche mit kaustischem Ammoniak übersättigt wird, wobei sich basische phosphor-

saure Baryterde niederschlägt. Will man nachher auf Kali prüfen, so wird die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und das Salz in einer Auflösung von kohlensaurem Baryt aufgelöst, die den Baryt unaufgelöst läſst, worauf das Ammoniak abgedampft und das geglühete Salz nach bereits gegebener Vorschrift mit Platinaauflösung behandelt wird.

Ehe ich die Probe durch Abdampfung verlasse, werde ich eines Bestandtheils schwefelhaltiger Wasser erwähnen, welcher in dieser Aufstellung nicht vorgekommen ist, aber den man dann und wann antrifft. Basse und Westrumb entdeckten ihn im Jahr 1805 in den schwefelhaltigen Quellen von Hameln, und nannten ihn Stinkharz. Man kocht das Wasser in einer mit Vorlage versehenen Retorte ein; übergieſst die bis nahe zur Trockne gebrachte Masse mit Alkohol, welcher dieses Stinkharz, nebst den in Alkohol auflöslichen Salzen, auflöst. Die Alkoholauflösung wird abgeschieden, mit ein Wenig Wasser gemischt und abdestillirt. Nach dem Verjagen des Alkohols bleibt dieses Harz als ein gelbliches Oel auf dem Wasser schwimmend zurück. Dieses Oel zersetzt sich in der freien Luft, wird in eine harzartige, kohlenhaltige Substanz verwandelt und setzt Schwefel ab. Sie hat einen höchst unangenehmen, stinkenden Geruch, wird aus ihrer Auflösung in Alkohol von Wasser nicht niedergeschlagen, aber ist in reinem Wasser höchst schwerauflöslich. Die Auflösung in Alkohol reagirt wie eine Säure.

Dieses Stinkharz besteht aus einer harzartigen, mit Schwefel und Schwefelwasserstoff verbundenen Masse, die ihrer Natur nach derjenigen gleicht, welche man erhält, wenn Oele oder Harze mit Schwefel zusammengeschmolzen werden. Man soll es auch erhalten, wenn man Schwefelkali in kochendem Alkohol auflöst, das Kali und den Schwefel mit der zur Sättigung des Alkali's erforderlichen Menge Schwefelsäure niederschlägt, und dann die filtrirte Auflösung mit sehr wenigem Wasser mischt und sie abdestillirt; der Alkohol wird zersetzt, und es bildet sich eine ähnliche schwefelhaltige Harzmasse. Man glaubt, daſs

sie in der Erde von dem Schwefel des Schwefeleisens und von Bergtheer gebildet werde.

Untersuchung der gasförmigen Bestandtheile der Mineralwasser.

Man füllt eine runde Bouteille, die 100 bis 200 Cubikzoll fassen kann, mit einer bestimmten Quantität Probewasser so weit im Halse hinauf, daſs nur 2 Cubikzoll übrig bleiben. In die Mündung der Bouteille wird ein guter Korkstöpsel eingesetzt, wodurch eine gläserne Röhre zum Ableiten des Gases geht, welche in eine zu $\frac{4}{5}$ mit Kalkwasser und kaustischem Ammoniak angefüllte Flasche, die 50 Cubikzoll fassen kann, hinuntergeführt wird. Die Röhre muſs nahe gegen den Boden der Flasche reichen und alle Luftwechselung zwischen der Röhre und der Oeffnung der Flasche durch einen lose eingesetzten Kork verhindert werden.

Die Bouteille wird, auf einer Sandkapelle, ein Paar Zoll tief in den Sand gestellt und langsam erhitzt, so daſs das Wasser in Kochen kommt, worin es eine ganze Stunde erhalten wird. Wenn das Wasser dem Siedpunkt nahe kommt, fängt das Gas an ausgetrieben zu werden, und das Kalkwasser absorbirt dann unter Fällung von kohlensaurer Kalkerde das kohlensaure Gas. Das Ammoniak hindert das kohlensaure Gas mit den Dämpfen unabsorbirt zu entweichen. Nachdem kein Gas den Wasserdämpfen mehr zu folgen scheint, die nun gänzlich condensirt werden, wird die Flasche weggenommen und zugepfropft, und nachdem sich der kohlensaure Kalk niedergeschlagen hat, wird das meiste Kalkwasser mit einem Siphon weggenommen. Die niedergeschlagene kohlensaure Kalkerde wird auf ein Filtrum genommen, und wenn ein Theil davon, welches öfters geschieht, an der innern Seite der Flasche krystallisirt hat, so muſs er, nachdem das Kalkwasser von der Flasche abgespült ist, mit Salzsäure aufgelöst und aus der neutralisirten Auflösung mit kleesaurem Ammoniak niedergeschlagen, und dieser Niederschlag auf dasselbe Filtrum mit dem Uebrigen genommen werden. Er wird ge-

waschen, getrocknet und gelinde geglüht, und die Menge der Kohlensäure, dem Gewicht und Volumen nach, wird aus dem Gewicht der kohlensauren Kalkerde berechnet.

Um die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff zu finden, versetzt man das Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd, welches vorher mit kaustischem Ammoniak ist gesättigt worden. Ein schwarzer Niederschlag giebt Schwefelwasserstoff zu erkennen, und von der Quantität des Schwefelsilbers berechnet man diejenige des Schwefelwasserstoffs.

Den Gehalt an atmosphärischer Luft oder an Stickstoffgas findet man, wenn der vorige Versuch dahin abgeändert wird, daſs die Bouteille und die Ableitungsröhre beide so mit Probewasser gefüllt werden, daſs keine Luft darin zurückbleibt und das sich während des Kochens entwickelnde Gas in einer umgestürzten Flasche, die Kalkwasser oder eine schwache Lauge von kaustischem Kali enthält, aufgesammelt wird. Das erhaltene Gas wird, über Wasser, in ein Messungsgefäſs eingelassen, sein Volumen wird gemessen und seine Natur nach den, bei der Behandlung der Gase schon angeführten Regeln geprüft.

Die meisten schwedischen Wasser, die ich untersucht habe, enthielten kohlensaures Gas und gerade so viel Stickstoffgas, als das Wasser gewöhnlich zu enthalten pflegt. Porla-Quelle macht jedoch davon eine Ausnahme, weil sie so mit Stickstoffgas, ohne eine Spur von Sauerstoffgas, imprägnirt ist, daſs es, so wie das Wasser in der Ader dem Boden der Quelle näher kommt und der Druck verringert wird, in Gasform aufsteigt und gröſsere oder kleinere Blasen bildet, die ein Gemenge von 7 Th. Stickstoffgas gegen 1 Th. kohlensaures Gas, nebst ein Wenig Kohlenwasserstoffgas enthalten. Das kohlensaure Gas ist jedoch wahrscheinlich nur im Stickstoffgase während seines Aufsteigens abgedampft, weil das Wasser nicht so viel kohlensaures Gas enthält, als es bei seiner Temperatur vom reinen Gase behalten kann, was doch der Fall sein müſste, wenn reines kohlensaures Gas schon vom Boden der Quelle aus in Gasblasen aufsteigen sollte.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Berzelius, Jöns Jacob, / Blöde, Karl August, / Palmstedt, Carl,

Lehrbuch der Chemie

Bd.: 2

Dresden [u.a.] 1824

BHS II I 42-2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10707803-5